

# **Der Einfluß der Segmentabstoßung auf die Rouse-Dynamik semidiluter Polymerlösungen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat

vorgelegt am Fachbereich Physik  
der Universität Duisburg Essen

von

Andrea Ostendorf  
aus Gelsenkirchen

23. März 2005



Tag der mündlichen Prüfung: 14. 7. 2005

1. Gutachter: Prof. Lothar Schäfer
2. Gutachter: Prof. Hans Werner Diehl



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Ein- und Abgrenzung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Zum Modell</b>	<b>5</b>
2.1	Das statische Polymermodell . . . . .	5
2.2	Dynamik . . . . .	15
2.3	Erzeugendes Funktional . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Störungsrechnung</b>	<b>27</b>
3.1	Darstellung durch Kumulanten . . . . .	27
3.2	Dichteeinschübe und Loopentwicklung . . . . .	30
3.3	Vorstellung der Observablen . . . . .	32
3.4	Kohärente Strukturfunktion in Treenäherung . . . . .	33
3.5	Diffusionskonstante in 1-Loop-Näherung . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>43</b>
4.1	$\tilde{S}_0$ und $\tilde{\tilde{L}}_0$ - Bausteine der Störungsrechnung . . . . .	43
4.2	Auswertung der Strukturfunktion in Treenäherung . . . . .	51
4.2.1	Auswertung im Zeitraum . . . . .	52
4.2.2	Auswertung im Frequenzraum . . . . .	55
4.3	Diffusionskonstante in 1 Loop . . . . .	60
4.3.1	Analytische Betrachtungen . . . . .	60
4.3.2	Numerische Auswertung . . . . .	66
4.3.3	Direkte Auswertung in d=3 . . . . .	69
4.4	Vergleich mit der Literatur . . . . .	73
4.5	Fazit . . . . .	79
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>81</b>
A.1	Aufstellen des Erzeugenden Funktional's . . . . .	81
A.2	Kettenkonzentration $c_p$ in 1 Loop . . . . .	84
A.3	Zu $\tilde{\tilde{L}}_0$ . . . . .	89
A.3.1	Laplacetransformierte . . . . .	90
A.3.2	Fouriertransformierte . . . . .	93
A.3.3	Ultrakurzzeitlimes . . . . .	97
A.4	Kommentar zur Numerik . . . . .	99

*... Gott hat die Menschen rechtschaffen gemacht, /  
aber sie haben sich in allen möglichen Berechnungen versucht.  
(Kohélet, 7,29)*

# 1 Ein- und Abgrenzung

Die folgende Arbeit beschäftigt sich mit Aspekten der Dynamik in halbverdünnten, auch als „semidilut“ bezeichneten Lösungen linearer Polymere. Das halbverdünnte Regime wird von den angrenzenden Bereichen der verdünnten bzw. konzentrierten Polymerlösungen dadurch abgegrenzt, daß sich in einem vorgegebenen Lösungsmittelvolumen nur relativ wenige Makromoleküle befinden, die jedoch hinreichend lang sind, um in nennenswerter Weise miteinander zu interagieren. Wir nehmen hierfür eine gegenseitige Abstoßung von Untereinheiten an, die derselben oder unterschiedlichen Ketten angehören können. Diese Abstoßung kann zum Anschwellen eines Moleküls führen und wird auch als „Excluded-Volume-Wechselwirkung“ bezeichnet. Wir werden die Konsequenzen dieses Effektes auf dynamische Eigenschaften einer semidiluten Polymerlösung untersuchen, wobei der Schwerpunkt auf dem Diffusionsverhalten einer Kette und dessen Abhängigkeit von den anderen Polymermolekülen liegt. Diese Fragestellung ist eng verwandt mit bereits in dieser Arbeitsgruppe behandelten Problematiken, so wurde schon vor mehreren Jahren die Bewegung von ein bzw. zwei Polymermolekülen in kurzreichweitiger Unordnung untersucht. Thematisch noch näher steht die Arbeit von S. Müller, in der er sich mit der Dynamik einer Testkette vor einem eingefrorenen Hintergrund aus Polymermolekülen unterschiedlicher Länge befaßte. Da es im Großteil der folgenden Rechnungen ebenfalls um die Bewegung einer Testkette vor einem - allerdings beweglichen - Polymerhintergrund geht, scheint die vorliegende Untersuchung lediglich eine leichte Variation der vorherigen zu sein. Doch der Unterschied zwischen der Mittelung über einen statischen bzw. einen dynamischen, mit der Testkette gleichberechtigten Hintergrund („quenched“ vs. „annealed“ Mittel) ist trotz einer gewissen strukturellen Ähnlichkeit von Zwischenergebnissen ein bedeutender. Eine physikalisch sinnvolle Einsatzmöglichkeit für die statische Mittelung wäre die Diffusion eines Moleküls durch ein Gel, wie sie z.B. in einer Chromatographiesäule auftreten könnte. Unser dynamisches bzw. ausheilendes Mittel hingegen gibt die Bewegung einer herausgegriffenen Kette in einer Lösung aus gleichartigen Ketten wieder, die allesamt dem gleichen Bewegungsmechanismus unterliegen. Weil damit der Übergang von modifizierten Einzelkettenproblemen vor einem statisch behandelbaren Hintergrund zu genuinen dynamischen Mehrkettensystemen vollzogen wird, stehen wir vor der Herausforderung, eine dynamische Vielteilchen-Störungstheorie entwickeln zu müssen. Erst damit können Größen untersucht werden, die von beliebig vielen beweglichen Ketten abhängen.

In erster Linie wäre die zeitabhängige Strukturfunktion zu nennen. Als Maß für die

Dichtefluktuationen macht sie Aussagen über das kollektive Verhalten der Lösung. Von besonderer Bedeutung für das Experiment sind ihre Fouriertransformierte und als abgeleitete Größe die kollektive Diffusionskonstante  $\mathcal{D}_c$ , die das Verhalten für vergleichsweise große Zeiten beschreibt. Im Rahmen dieser Arbeit werden diese Observablen auf dem Niveau der Baum- oder Treenäherung betrachtet, die der RPA-Näherung entspricht.

Das Langzeitverhalten einer einzelnen Kette wird durch die Einteilchen- oder Tracerdiffusionskonstante  $\mathcal{D}$  beschrieben. Strenggenommen wird hierbei unterschieden, ob Test- und Hintergrundketten dieselbe chemische Struktur und insbesondere auch dieselbe Länge haben (*Selbstdiffusion*) oder ob sie sich voneinander unterscheiden (*Probediffusion*).  $\mathcal{D}$  wird in der Folge in der Ein-Schlaufen-Näherung untersucht.

Zur Einordnung der vorliegenden Arbeit in den Kontext seien bereits an dieser Stelle die Grundzüge des Modells kurz vorgestellt: Wie in den Vorgängerarbeiten behandeln wir eine zusammenhängende Kette mit kurzreichweitiger Selbstabstoßung. Im Gegensatz zu realen Molekülen können unsere Modellketten sich durchdringen.

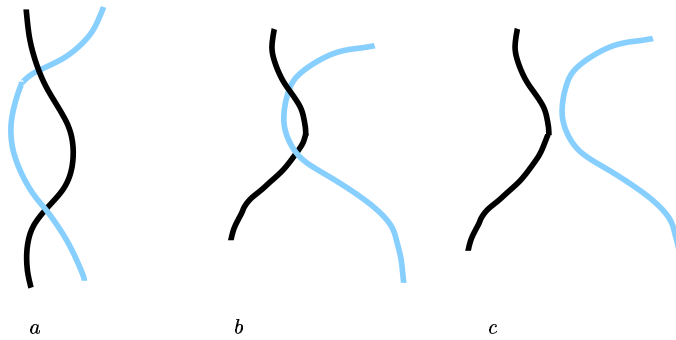


Abb. 1.1: Sich durchdringende Polymere zu verschiedenen Zeitpunkten

Abb. 1.1 zeigt drei aufeinanderfolgende Momentaufnahmen aus einer möglichen Bewegung von zwei Kettenabschnitten (dabei ist es nicht von Bedeutung, ob die Teilketten zum selben Molekül gehören oder nicht). Nach dem Erreichen der in b) dargestellten Konfiguration schränken die verhakten Ketten gegenseitig die Bewegungsfreiheit ein, unser Modell hingegen gestattet einen direkten Übergang zur Konfiguration aus c). Dies spielt für die Statik keine Rolle, da im Falle linearer Ketten alle Konfigurationen prinzipiell erreichbar bleiben, wird sich in der Dynamik aber gerade bei höheren Konzentrationen bemerkbar machen, weil die Verlangsamung durch zwischenzeitliches Festhängen (Entanglement-Effekte) nicht berücksichtigt wird.

Solche Effekte werden in anderen Arbeiten der Gruppe mit Hilfe des Reptationsmodells untersucht, das gerade die topologischen Beschränkungen beinhaltet, jedoch auf die Selbstabstoßung verzichtet. Konsequenzen der Verhakungen sollten sich erst oberhalb einer Konzentration  $c_e$  ( $e$  für Entanglement) deutlich bemerkbar



machen.

Ferner setzt unser Modell voraus, daß das Lösungsmittel das Polymerknäuel reibungsfrei durchflutet und lediglich als Vermittler für die Selbstabstoßung fungiert (free-draining model), statt über Strömungsfelder langreichweitige Wechselwirkungen zu verursachen. Damit folgen wir der traditionellen Argumentation, daß für hinreichend große Konzentrationen (und für nicht zu kleine Abstände und Zeiten) diese hydrodynamischen Effekte von den Polymerketten abgeschirmt werden.

Die beiden gegenläufigen Forderungen an die Konzentration schränken den möglichen Geltungsbereich des Modells natürlich ein. Auf Fragen zu Existenz und Umfang eines derartigen Zwischengebietes und zur Rechtfertigung des Modells soll an geeigneter Stelle näher eingegangen werden.

In der Mehrzahl der bislang verfügbaren theoretischen Arbeiten hat sich das hauptsächliche Augenmerk auf die an den Grenzen dieses Bereichs gültigen Modelle gerichtet, die entweder die Hydrodynamik oder die Verhakungen in den Vordergrund stellen oder auch beides zu verbinden suchen. Auch die Auswertung der experimentell erhobenen Daten fand zumeist unter diesem Aspekt statt. Ein Grund hierfür mag darin zu suchen sein, daß bislang nicht viele Vorhersagen für das dynamische Verhalten unter der Prämisse reiner Excluded-Volume-Wechselwirkung vorliegen. Gerade für die Tracer-Diffusionskonstante existieren im Gegensatz zur kollektiven Diffusionskonstante keine Aussagen auf der Basis skalentheoretischer Überlegungen, so daß eine explizite Rechnung unvermeidbar ist.

Zudem wird ein möglicher exklusiv durch die Abstoßung der Segmente bedingter Effekt nach den obigen Ausführungen zu konkurrierenden Mechanismen wahrscheinlich nur auf einem nicht allzugroßen Konzentrationsbereich auftreten und, sofern er nicht augenfällig exotische Ergebnisse bewirkt, leicht mit einem Übergangs- oder Crossoververhalten verwechselt werden können. In diesem Zusammenhang sei schon einmal das Ergebnis der Vorgängerarbeit von S. Müller erwähnt, gemäß dem eine Testkette vor eingefrorenem Hintergrund deutlich langsamer als im wechselwirkungsfreien Falle, aber auch schneller als in der Schmelze diffundiert.

Von daher ist es sicherlich lohnenswert, die Auswirkungen des reinen Excluded-Volume-Effekts auf die Polymerbewegung in semidiluter Lösung zu untersuchen.



## 2 Zum Modell

### 2.1 Das statische Polymermodell

Wir nähern uns nun den technischen Details der Rechnungen und umreißen dazu unsere Zielvorstellungen: Ohne den Anspruch, quantitative Aussagen für bestimmte chemische Systeme zu treffen, sollen für eine Vielzahl von Stoffklassen gültige, allgemeine - universelle - Ergebnisse erzielt werden. Betrachten wir ein ungeladenes, unverzweigtes Polymer aus  $n$  Monomeren in einem geeigneten Lösungsmittel und richten unsere Aufmerksamkeit auf seinen Knäuelradius, so interessiert uns nicht so sehr dessen absolute Größe als vielmehr die Beobachtung, daß  $R$  von  $n$  abhängt, und zwar, wenn  $n$  hinreichend groß ist, in Form eines Potenzgesetzes:  $R \sim n^\nu$ ,  $\nu = 0.588$  in drei Dimensionen. Dies ist das klassische Beispiel für kritisches Verhalten selbstabstoßender Polymerketten. Unter diesem Aspekt ist der genaue chemische Aufbau des Polymers bis auf wenige generelle Voraussetzungen nicht von Belang. Wollten wir ihn in die Berechnungen einbeziehen, so würden sie unnötig kompliziert, und wir könnten allenfalls numerische Ergebnisse erhoffen, aus denen analytische Aussagen nur schwerlich herauszupräparieren wären. Wir beschränken uns also, wie bei der Behandlung kritischer Phänomene üblich, auf die Betrachtung eines geeigneten Modellsystems.

Ein brauchbares Polymermodell sollte einerseits alle Eigenschaften aufweisen, die ausschlaggebend für das Systemverhalten sind, andererseits aber einfach genug für die praktische Handhabung bleiben; man sucht sinnvollerweise aus der zugehörigen Universalitätsklasse - der Klasse von Systemen, die den gleichen Potenzgesetzen mit denselben Exponenten folgen - den simpelsten Repräsentanten aus.

Das Feder-Kugel-Modell berücksichtigt im einfachsten Falle nur den Kettenzusammenhang: An den Raumpositionen  $\{\mathbf{r}_j\}$  eines großen  $d$ -dimensionalen Volumens  $\Omega$  befinden sich punktförmige Kugeln, die durch elastische Federn verbunden sind. Der mittlere Abstand zwischen den Kugeln ist die Segmentlänge  $l$  und wird von den Federkonstanten bestimmt.

Dieses Modell existiert auf der mesoskopischen Skala: Mehrere Monomere des realen Polymers werden auf ein Segment des stilisierten Modells abgebildet, so daß räumliche Einschränkungen durch lokale Kettensteifigkeit oder Seitengruppen vermieden werden und die Segmente ohne räumliche Einschränkungen gegeneinander gedreht werden können. Eine Kette aus  $n$  Segmenten kann auf diese Art durch das

## 2 Zum Modell

Potential

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{4l^2} \sum_{j=1}^n (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1})^2 \quad (2.1)$$

beschrieben werden. Bei der Berechnung der Zustandssumme

$$\mathcal{Z}_0(n) = \int_{\Omega} \mathcal{D}(\mathbf{r}) \exp(-\mathcal{H}_0) \quad , \quad \mathcal{D}(\mathbf{r}) = \prod_{j=0}^n \frac{d^d \mathbf{r}_j}{(4\pi l^2)^{d/2}} \quad , \quad (2.2)$$

schicken wir das Systemvolumen  $\Omega \rightarrow \infty$ , so daß Oberflächenkorrekturen der Größenordnung  $\exp(-const. \Omega^{2/3})$  gegenstandslos werden, und gelangen zu der Verteilungsfunktion

$$\mathcal{F}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{e^{-\mathcal{H}_0}}{\mathcal{Z}_0(n)} \quad . \quad (2.3)$$

Sicherlich stellt (2.1) auf mikroskopischer Ebene keine sonderlich realitätsnahe Wahl des Potentials dar. Da aber die Eigenschaften langkettiger Polymere  $n \gg 1$  gefragt sind, kann man vom zentralen Grenzwertsatz profitieren und direkt eine Gaußverteilung für die Segmentabstände  $\mathbf{s}_j = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1}$ ,  $1 \leq j \leq n$ , annehmen. Auf diese Weise läßt sich ein unverzweigtes Polymer als Irrflug aus  $n$  Schritten der Schrittlänge  $l$  darstellen und als ein fraktales Objekt der Dimension 2 auffassen. Damit haben wir eine Beschreibung eines wechselwirkungsfreien Polymers erreicht, das Gauß-Modell der Polymerphysik.

Ein weitaus interessanteres Verhalten weisen jedoch Polymere auf, deren Segmente sich gegenseitig abstoßen. Wir beschränken uns hier auf eine paarweise Wechselwirkung von kurzer Reichweite<sup>1</sup> und modellieren sie, da es auch hier nicht auf den genauen molekularen Mechanismus ankommt, über ein deltaförmiges Pseudopotential. Hierdurch werden energetisch ungünstige Konfigurationen unterdrückt, was insgesamt - unter Inkaufnahme von Entropieverlust - zum Anschwellen des Polymerknäuels führt; man spricht dann von guter Lösung. Das um den Wechselwirkungsbeitrag  $\mathcal{H}_I$  erweiterte Einketten-Potential lautet nun

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I = \frac{1}{4l^2} \sum_{j=1}^n (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1})^2 + (4\pi l^2)^{d/2} \tilde{\beta}_e \sum_{j < j'} \delta^d(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}) \quad (2.4)$$

und kann leicht auf die Beschreibung mehrerer Ketten erweitert werden. Dabei sollte betont werden, daß es sich um Phantomketten handelt - das Pseudopotential sorgt lediglich für eine gegenseitige Abstoßung der Segmente und bestraft das gegenseitige Durchdringen, läßt es aber prinzipiell zu. Dieser unphysikalische Aspekt ist, wie bereits angesprochen, in der Statik noch nicht von Belang, weil zumindest im Falle offener Ketten alle Konfigurationen zugänglich bleiben [DE86] und das System ergodisch ist.

Die Berechnung einer Observablen erfolgt, indem der Erwartungswert über die

---

<sup>1</sup>Die Berücksichtigung von Coulombkräften würde auf andere Universalitätsklassen führen.

zu (2.4) gehörige Verteilung  $\mathcal{F}$  gebildet wird, was nur störungstheoretisch mit  $e^{-\mathcal{H}_I} = 1 - \mathcal{H}_I \dots$  im Rahmen einer Clusterentwicklung gelingt:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\mathbf{r}_0, \dots, \mathbf{r}_n) &= \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\mathcal{H}_0} \prod'_{j,j'} \left( 1 - (4\pi l^2)^{d/2} \beta_e \sum_{j < j'} \delta^d(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}) \right) \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\mathcal{H}_0} \left( 1 - (4\pi l^2)^{d/2} \beta_e \sum_{j < j'} \delta^d(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}) + \mathcal{O}(\beta_e^2) \right), \end{aligned} \quad (2.5)$$

mit der gleichermaßen zu entwickelnden Zustandssumme

$$\mathcal{Z} = \int_{\Omega} \mathcal{D}(\mathbf{r}) e^{-\mathcal{H}_0} \prod'_{j,j'} \left( 1 - (4\pi l^2)^{d/2} \beta_e \sum_{j < j'} \delta^d(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}) \right), \quad (2.6)$$

wobei weiterhin das Integrationsmaß aus (2.2) verwendet wird. Das eingeschränkte Produkt  $\prod'$  ordnet die Beiträge und schließt undefinierte Faktoren wie Selbstwechselwirkungen eines Segments aus. (Diesem Unterschied zum exakten Ausdruck trägt die Umbenennung des Kopplungsparameters von  $\tilde{\beta}_e$  in  $\beta_e$  Rechnung.) In der Folge werden Mittelungen über diese statische Verteilungsfunktion mit eckigen Klammern  $\langle \dots \rangle$  bezeichnet. Ein Index 0 kennzeichnet gegebenenfalls den wechselwirkungsfreien Fall  $\beta_e = 0$ . Bei der praktischen Auswertung bevorzugt man i.a. die Fourierdarstellung der Deltafunktion; hierdurch kommen Integrale über die zum Segmentraum konjugierte Variable, auch als innerer Impuls<sup>2</sup> bezeichnet, ins Spiel. Die Störungsterme lassen sich durch Feynmandiagramme klassifizieren und veranschaulichen und können insbesondere durch eine zwischengeschaltete Laplacetransformation Ordnung für Ordnung auf diejenigen des  $\phi^4$ -Modells abgebildet werden [Gen72], was den Erkenntnisschatz der Feldtheorie für die Polymerphysik erschließt. Dies erweist sich schon bei den ersten Berechnungen als praktisch. Einige Aspekte der Vorgehensweise und der zugrundeliegenden Überlegungen sollen anhand eines beliebigen Beispiels erläutert werden:

Ein Maß für die Knäuelgröße ist der End-End-Abstand  $R_e$ , definiert über

$$R_e^2 = \langle (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_0)^2 \rangle. \quad (2.7)$$

Wenn wir uns auf die erste Ordnung in  $\beta_e$  und zudem, da wir uns mit langen Polymeren  $n \gg 1$  beschäftigen, auf jeweils führende Beiträge in  $n$  beschränken, was letztendlich darauf hinausläuft, den Kontinuumsliches durchzuführen und die Summen in (2.5) und (2.6) durch Integrale zu ersetzen, erhalten wir mit

$$R_e^2 = 2dn l^2 \left( 1 + \beta_e \frac{n^{2-d/2}}{(4-d)(6-d)} + \mathcal{O}(\beta_e n^{2-d/2}) \right) \quad (2.8)$$

---

<sup>2</sup>Diese in der Feldtheorie übliche Benennung soll hier nicht implizieren, daß die Fouriervariable  $\mathbf{p}$  etwas mit dem physikalischen Teilchenimpuls zu tun hätte, und wird auch in der Folge verwendet.

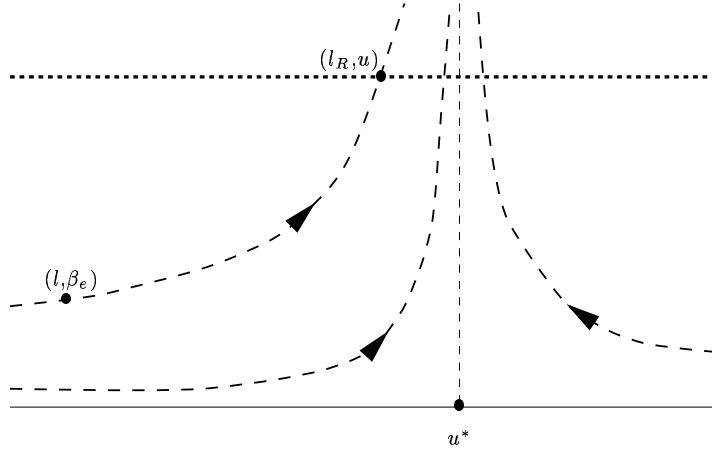


Abb. 2.1: Projektion des RG-Flusses auf die  $(l_R, u)$ -Ebene; durchgezogene Linie:  $n \rightarrow \infty$ , punktierte Linie: unkritische Mannigfaltigkeit

die ersten beiden Glieder einer Störungsreihe, die von unserer Werte einiges zu wünschen übrig läßt. Zum einen ist das erwartete Verhalten  $R_e^2 \sim n^{2\nu}$  nicht zu erkennen. Zum anderen haben wir zwar die Einbettungsdimension  $d$  zunächst allgemein belassen, doch gilt unser Interesse dem dreidimensionalen Fall - und für  $\epsilon = 4 - d > 0$  wächst der Störungsparameter  $z = \beta_\epsilon n^{\epsilon/2}$  mit der Kettenlänge an, so daß diese Beschreibung nur für den Fall extrem schwacher Wechselwirkung Gültigkeit haben kann.

Die Dilatationsinvarianz des kritischen Systems ermöglicht die gleichzeitige Lösung beider Probleme: Makroskopische Observable sind unabhängig von der Längenskala, auf der sie betrachtet werden. Wir können daher den Maßstab wechseln und unsere  $n$  Segmente der Länge  $l$  auf eine kleinere Anzahl  $n_R$  Segmente der größeren Länge  $l_R/\lambda$  ( $\lambda < 1$ ) abbilden, wobei sich auch die Kopplung ändert. Dies leistet die Renormierungsgruppen-(RG-)Transformation. Sie bildet die Parameter  $(l, n, \beta_\epsilon)$ , die das Ausgangspolymer charakterisieren, auf renormierte Parameter  $(l_R, n_R, u)$  ab (Abb.2.1). Alle Systeme, die auf der gleichen Trajektorie (gestrichelte Kurven) liegen, sind in dieser Hinsicht als äquivalent anzusehen. Mit wachsendem  $l_R$  nähert sich die renormierte Kopplung ihrem Fixpunktwert  $u^*$  an. Um keine wesentliche Information über die Physik des Systems außer acht zu lassen, darf  $l_R$  aber nicht die kleinste relevante Längenskala überschreiten. Wir folgen der Trajektorie also nur bis zu einer „unkritischen Mannigfaltigkeit“, die mit Hilfe dieser Bedingung in sinnvoller Weise festzulegen ist. Den Abstand zum Fixpunkt, den die Trajektorie beim Erreichen der unkritischen Mannigfaltigkeit aufweist, beschreibt der Laufparameter  $f$  in  $u = fu^*$ . In der Folge werden wir uns auf den Spezialfall  $u = u^*$  bzw.  $f = 1$ , den Excluded-Volume-Limes, konzentrieren, der das Verhalten unendlich langer Ketten,  $n \rightarrow \infty$ , beschreibt.

Die Abbildungsgleichungen lauten [Sch99b, Ami84]

$$\begin{aligned} l &= \lambda l_R, \quad \lambda < 1, \\ n &= \lambda^{-2} n_R Z_n(u) \quad \text{und} \end{aligned} \tag{2.9}$$

$$\beta_e = (4\pi l^2)^{-d/2} u_0 = \lambda^\epsilon u Z_u(u) \quad (2.10)$$

und führen die  $Z$ -Faktoren ein, die das Verhalten auf großen Skalen extrahieren und die in  $d = 4$  auftretenden Pole absorbieren sollen. Wie Einsetzen von (2.9) in das Beispiel (2.8) zeigt, wird letzteres durch die mögliche Wahl

$$Z_n(u) = 1 - \frac{1}{\epsilon} u + \mathcal{O}(u^2) \quad (2.11)$$

erzielt. Die Bestimmung von  $Z_u$  erfolgt analog, vorzugsweise über eine Größe wie den zweiten Virialkoeffizienten, der schon zu unterster Ordnung von der Kopplung abhängt, und ergibt nach demselben Schema der minimalen Subtraktion, bei dem die  $Z$ -Faktoren nur die Pole wegheben und keine zusätzlichen endlichen Beiträge beisteuern,

$$Z_u(u) = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{4}{\epsilon} u + \mathcal{O}(u^2) \right). \quad (2.12)$$

Die Forderung, daß weder Gln. (2.9) und (2.10) noch makroskopische Observable von der renormierten Länge abhängen sollten, führt auf Bestimmungsgleichungen für den Renormierungsgruppenfluß.

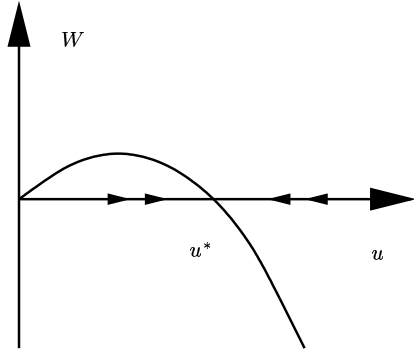


Abb. 2.2: Wilsonfunktion

Das prominenteste Beispiel nutzt  $\frac{d}{dl_R} \beta_e = 0$  und führt auf die in Abb. 2.2 schematisch dargestellte Wilsonfunktion für den Kopplungsfluß,

$$W(u) = -l_R \frac{du}{dl_R} = -\frac{\epsilon u}{1 + u \frac{d \ln Z_u(u)}{du}}, \quad (2.13)$$

deren Nullstellen die Fixpunkte des Kopplungsflusses angeben: den Gaußschen Fixpunkt  $u = 0$  und den Excluded-Volume-Fixpunkt  $u^*$ , die für  $\epsilon \rightarrow 0$  zusammenfallen.

Während zu erster Ordnung nach (2.12)

$$u^* = \frac{\epsilon}{4} + \mathcal{O}(\epsilon^2) \quad (2.14)$$

gilt, ergeben Rechnungen in hohen Ordnungen [SF96]  $u^* = 0.364$  für  $\epsilon = 1$ .

Um einen Ausdruck für  $Z_n(u)$  und damit für  $n_R$  (Gl. (2.9)) zu erhalten, der jenseits der einfachen Störungstheorie (2.11) gültig ist, verwendet man die Information, daß die logarithmische Ableitung

$$-l_R \frac{d}{dl_R} \ln Z_n = 2 - \frac{1}{\nu(u)} \quad (2.15)$$

keine Pole in  $\epsilon$  aufweist. Am Fixpunkt  $u^*$  erhält man  $\nu(u^*) = \nu = 0.588$  in drei Dimensionen. Der hochintegrierten Gleichung läßt sich dann mit (2.9) das Skalenverhalten  $l_R \sim n^\nu$  entnehmen.

Nach dieser kurzen Einführung in die Struktur der Renormierungsgruppenabbildung wenden wir uns wieder dem End-End-Abstand zu. Umgeschrieben auf renormierte Parameter lautet das Ergebnis für (2.8)

$$R_e^2 = 2dn_R l_R^2 \left( 1 - \frac{u}{\epsilon} + \frac{2un_R^{\epsilon/2}}{\epsilon(2+\epsilon)} + \mathcal{O}((un_R^{\epsilon/2})^2) \right), \quad (2.16)$$

und wie gefordert bleibt der Ausdruck in der Klammer auch für  $\epsilon \rightarrow 0$  endlich. Dieses Beispiel illustriert das allgemeine Prinzip: Die ursprüngliche Störungsreihe (2.8) divergiert für  $d < 4$  im Limes unendlich langer Ketten,  $n \rightarrow \infty$ . Diese Divergenz ist nicht unphysikalisch, weil eine Kette mit unendlich vielen Gliedern der endlichen Länge  $l$  eine unendliche Ausdehnung haben sollte. Sie betrifft große Längenskalen und wird deswegen als Infrarot-(IR-)Divergenz bezeichnet. Im Gegensatz dazu sind die in (2.8) für  $d = 4$  auftretenden Pole auf den Kontinuums-limes  $l \rightarrow 0$  zurückzuführen und heißen deswegen Ultraviolett-(UV-)Divergenzen. Die Renormierung sorgt dafür, daß die im IR-Grenzfall ( $l_R \rightarrow \infty$ ) auftretenden Divergenzen in den Vorfaktor  $l_R$  verlagert (vgl. (2.16)) und mögliche, durch den Kontinuums-limes verursachte UV-Divergenzen beseitigt werden. Um Skaleninvarianz voraussetzen zu können, ist dabei nur  $l/l_R \rightarrow 0$  von Bedeutung; daß i.a. schon in den unrenormierten Rechnungen der Kontinuums-limes gebildet wird und deswegen auch die Z-Faktoren frei von Mikrostruktur sind, also nur noch von  $u$  und nicht mehr von  $l/l_R$  abhängen, hat rein technische Gründe. In den Funktionen  $W(u)$  und  $\nu(u)$  hebt sich eine eventuelle Mikrostrukturabhängigkeit in jedem Falle exakt hinweg.

Die Renormierbarkeit der Theorie besagt, daß das geschilderte Verfahren mit einem endlichen Satz an Renormierungsfaktoren für alle Größen und insbesondere bis zu allen Ordnungen der Störungstheorie funktioniert.

Die weitere Auswertung von Ausdrücken wie (2.16) kann auf mehrere Weisen erfolgen; hier sollen nur die beiden Methoden vorgestellt werden, die tatsächlich in der Folge benötigt werden.

- Ein verbreitetes Procedere [WF72] zur weiteren Auswertung ist die  $\epsilon$ -Entwicklung, bei der zunächst  $u^*$  gemäß (2.14) eingesetzt und dann - eingedenk der Prämisse, daß man um das Gauß-Modell entwickelt - den Gesamtausdruck als Taylorreihe in  $\epsilon$  aufschreibt:

$$R_e^2 = 2dn_R l_R^2 \left( 1 + \frac{\epsilon}{8} (\ln n_R - 1) + \mathcal{O}(\epsilon^2) \right), \quad (2.17)$$

bevor schlußendlich entsprechend der realen physikalischen Dimension  $\epsilon = 1$  gesetzt wird. Noch unbestimmt ist der Parameter  $n_R$ , auch als Renormierungspunkt bezeichnet. Zu seiner Wahl stellt man folgende Überlegungen an: Die einzige makroskopische Länge des Problems, die  $l_R$  begrenzt, ist die Knäuelgröße, die grob durch  $\sqrt{nl^2}$  abgeschätzt werden kann. Es bietet



sich daher an, die unkritische Mannigfaltigkeit durch  $l_R^2 = nl^2$  festzulegen, was mit dem Ergebnis niedrigster Ordnung  $nl^2 = n_R l_R^2$  auf  $n_R = n_0 \approx 1$  führt; die generische Wahl ist  $n_0 = 1$ . Der Unterschied zwischen dem Renormierungspunkt  $n_R$  und der Konstanten  $n_0$  wird am Ende dieses Abschnitts offensichtlicher, wenn eine zusätzliche relevante Längenskala eingeführt wird (Gl. (2.32)).

- Andererseits ist es ebenso möglich, die Auswertung direkt in  $d = 3$  vorzunehmen, d.h. schon in den Abbildungsgleichungen und im unrenormierten Ausdruck  $\epsilon = 1$  zu setzen:

$$R_e^2 = 2dn_R l_R^2 \left( 1 + u^* \left( \frac{2}{3} \sqrt{n_R} - 1 \right) + \mathcal{O}(u^2) \right). \quad (2.18)$$

Für  $u^*$  wird der Wert 0.364 eingesetzt. Die Aussagen für  $n_R$  gelten weiterhin, und die Wahl  $n_0 = 1$  ist nicht unüblich [SD89]. Es kann sich jedoch lohnen, die vorhandene Wahlfreiheit zu nutzen und den oder die Parameter der unkritischen Mannigfaltigkeit durch Anpassen von Rechnungen sensibler Observabler an Simulationsergebnisse festzulegen; eine Wahl sollte dann auf alle bis zur selben Ordnung berechneten Größen übertragbar sein. In der Ordnung 1 Loop führten diese Überlegungen auf den Wert  $n_0 = 0.53$ . (Für die  $\epsilon$ -Entwicklung könnte dies im Prinzip ebenfalls durchgeführt werden, mir sind aber keine derart gewählten Parameter bekannt.)

(2.17) und (2.18) unterscheiden sich zwar quantitativ (um eine endliche Renormierung). Das entscheidende Resultat ist jedoch, daß in beiden Fällen der Klammerinhalt endlich bleibt und daß beide Ausdrücke wegen  $l_R \sim n^\nu$  das erwartete Potenzgesetz wiedergeben.

Während der End-End-Abstand sich gut zur Illustration des theoretischen Hintergrundes eignet, gehört er doch nicht zu denen für das traditionelle Streuexperiment leicht zugänglichen Größen und ist nur per Simulation meßbar. In dieser Hinsicht erwiesen sich Observable als dankbarer, die direkt aus Dichtekorrelationen der Polymerlösung abgeleitet werden können.

Im verdünnten oder diluten Falle, in dem nur eine einzelne Kette betrachtet wird, erhalten wir die lokale Segmentdichte über  $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{0 < j < n} \delta^d(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ , und die Segmentdichtekorrelationsfunktion  $I_d(\mathbf{q})$ , die Fouriertransformierte der Dichtefluktuationen, ist gegeben durch

$$I_d(\mathbf{q}) = \int_{\Omega} d^d r d^d r' e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle = \sum_{j,j'} \langle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \rangle. \quad (2.19)$$

Dabei ist  $\mathbf{q}$  der Streuvektor, auch als äußerer Impuls bezeichnet, um ihn von den durch die Wechselwirkung hervorgerufenen „inneren Impulsen“ zu unterscheiden. Kenntnis von  $I_d$  gestattet den Rückschluß auf den Gyrationradius  $R_g$ , ein weiteres Maß für die Knäuelgröße. Ein elementarer Baustein der Störungsrechnung, die uns

## 2 Zum Modell

in den nächsten Abschnitten immer wieder begegnen wird, ist die statische Strukturfunktion (2.19) für eine Kette der Länge  $n$  im Gauß-Modell ( $\beta_e = 0$ )  $S_0(\mathbf{q}, 0, n)$ , die sich in führender Ordnung in der Kettenlänge auf die Debye-Funktion  $\mathcal{D}(x)$  reduzieren läßt:

$$\begin{aligned} S_0(\mathbf{q}, 0, n) &= \sum_{j,j'} \langle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \rangle_0 \simeq n^2 \mathcal{D}(q^2 l^2 n) , \text{ wobei} \\ \mathcal{D}(x) &= \frac{2}{x^2} (e^{-x} - 1 + x) . \end{aligned} \quad (2.20)$$

Die eingeführten Definitionen können leicht so erweitert werden, daß sie den Fall mehrerer wechselwirkender Ketten, wie er in Lösungen endlicher Konzentration relevant wird, mit abdecken. Kettensegmente und -längen tragen einen zusätzlichen Kettenindex  $m$ , und während der ungestörte Anteil des Potentials einfach aus addierten ungestörten Einzelketten-Beiträgen (2.1) besteht, müssen im Wechselwirkungsbeitrag alle Summen über wechselwirkende Segmentpaare berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_m \mathcal{H}_{0,m} + \mathcal{H}_I ; \\ \mathcal{H}_I &= \frac{(4\pi l^2)^{d/2}}{2} \beta_e \sum_{m,m'} \sum_{j,j'} \delta^d(\mathbf{r}_{jm} - \mathbf{r}'_{j'm'}) (1 - \delta_{j'j} \delta_{m'm}) . \end{aligned} \quad (2.21)$$

(Der Faktor  $\frac{1}{2}$  stellt sicher, daß jedes Paar nur einmal gezählt wird, und der Term mit den Kronecker-Deltas garantiert den Ausschluß der Segment-Selbstwechselwirkung.) Die lokale Segmentdichte erhält man dann aus der Summe der  $m$  Einzelketten-Dichten

$$\hat{\rho}_m(\mathbf{r}) = \sum_{0 < j < n_m} \delta^d(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j^{(m)}) , \quad (2.22)$$

und ihr Erwartungswert ist die mittlere Segmentkonzentration

$$c = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle , \quad (2.23)$$

die sich durch Kettenkonzentrationen  $c_p(n)$ , die Zahl von Ketten der Länge  $n$  im Lösungsvolumen  $\Omega$ , ausdrücken läßt:

$$c = \sum_n n c_p(n) . \quad (2.24)$$

Da in der Folge nur zwei Kettenlängen,  $N$  und  $n$ , auftauchen werden, lohnt es sich, hierfür die Kürzel  $c_{pn} = c_p(n)$  und  $c_{pN} = c_p(N)$  einzuführen. Außerhalb des Bereichs hochverdünnter Lösungen bricht die Störungsreihe wiederum zusammen, wenn sie als Cluster- bzw. Virialentwicklung angelegt wird und in Potenzen von  $c$  ordnet. Den Ausweg aus diesem Dilemma liefert die Schlaufen- oder

Loopentwicklung<sup>3</sup>, bei der Kumulanten - statt Korrelationsfunktionen - in Fluktuationen um die mittlere Dichte - statt in der Dichte selbst - entwickelt werden. In praxi ist die Schlaufenordnung  $\mathcal{L}$  gleich der Zahl der nichttrivialen Integrationen über den inneren Impuls. („Triviale“ Integrationen bezeichnen an dieser Stelle solche, die durch Auswertung von Deltafunktionen ausgeführt werden können.) Dies involviert partielle Aufsummationen der Störungsreihe. Zum Beispiel lautet das Ergebnis für die fouriertransformierte Dichtekumulante, im monodispersen Fall gegeben durch

$$I_{d,c}(\mathbf{q}) = \int_{\Omega} d^d r d^d r' e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} (\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle - \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle) , \quad (2.25)$$

in unterster Ordnung der Schlaufenentwicklung:

$$\frac{I_{d,c}(\mathbf{q})}{\Omega} = \frac{cn\mathcal{D}(q^2 l^2 n)}{1 + u_0 cn\mathcal{D}(q^2 l^2 n)} + \mathcal{O}(1 \mathcal{L}) . \quad (2.26)$$

Dieses Ergebnis besagt in etwa folgendes: Licht fällt auf eine Kette und wird entweder von ihr selbst oder aber von einer Kette, mit der sie wechselwirkt, unter Übertragung von  $\mathbf{q}$  zurückgestreut; anschließend wird über alle Ketten summiert. Dabei wird nicht nur eine einzige Wechselwirkung (oder Vertex)  $u_0$  berücksichtigt, sondern man trägt der Tatsache Rechnung, daß zwischen Ausgangs- und Endkette beliebig viele durch Vertizes verbundene Ketten geschaltet sein können. Die Aufsummation der so entstehenden geometrischen Reihe erzeugt in unterster Ordnung der Loopentwicklung die impulsabhängige effektive Wechselwirkung

$$u_0(\mathbf{q}) = \frac{u_0}{1 + u_0 cn\mathcal{D}(q^2 l^2 n)} + \mathcal{O}(1 \mathcal{L}) \quad (2.27)$$

- daher der Nenner in (2.26). Da  $u_0(\mathbf{q})$  offenbar mit zunehmender Wechselwirkungsenergie  $u_0 cn$  abfällt, wird (2.27) auch abgeschirmter Vertex genannt. Auf kleinen Strecken ( $q^{-1}$  wesentlich kleiner als der wechselwirkungsfreie Knäuelradius  $\sim l\sqrt{n}$ ) kann die Debye-Funktion durch ihre Asymptotik  $\mathcal{D}(x) \sim \frac{2}{x}$  ersetzt werden, so daß  $u_0(\mathbf{q})$  die Gestalt

$$u_0(\mathbf{q}) = \frac{u_0 q^2 \xi_E^2}{q^2 \xi_E^2 + 1}$$

annimmt. Hierbei ist

$$\xi_E = \sqrt{\frac{l^2}{2u_0 c}} = \frac{l_R}{\sqrt{2f u^* c_R}} (1 + \mathcal{O}(1 \mathcal{L})) , \quad (2.28)$$

die Edwardssche Abschirmlänge. Für Abstände  $q^{-1} \gg \xi_E$  ist die Wechselwirkung um einen Faktor  $q^2 \xi_E^2 \ll 1$  abgeschwächt. Die Funktionsweise des Abschirmungsmechanismus wird durch skalentheoretische Argumente anschaulich erklärt: Das

---

<sup>3</sup>Aussagen zur Ordnung einer Rechnung beziehen sich ab jetzt stets auf die Schlaufenentwicklung, sofern nicht explizit etwas anderes angemerkt wird.

## 2 Zum Modell

Anschwellen der Polymerkette unter Entropieverlust lohnt sich nur, solange energetisch ungünstige Konfigurationen tatsächlich vermieden werden können, d.h. solange unterschiedliche Ketten sich nicht ins Gehege kommen. Lokal ist daher auch bei endlichen Konzentrationen Selbstvermeidung zu verzeichnen, während auf größeren Skalen eine Rückkehr zum Gaußschen Verhalten zu beobachten ist. Nach dieser Vorstellung läßt eine Polymerkette aus  $n$  Segmenten sich in  $n/n_B$  Unterknäuel oder Blobs der Länge  $n_B$  aufteilen, die zwar in sich geschwollen sind, aber lediglich als Gauß-Kette zusammenhängen. Segmente aus unterschiedlichen Blobs sind dann nicht korreliert.  $\xi_E$  ist eng verwandt mit der Blobgröße  $\xi \sim n_B^\nu$  bzw. der Korrelationslänge. Dieser Anschauung läßt sich bereits die Konzentrationsabhängigkeit der Knäuelgröße entnehmen: In einem Blob halten sich nur Segmente derselben Kette auf, die Konzentration ist also gegeben durch  $c = n_B/\xi^d$ . Teilen wir die Gesamtkette gemäß der Vorstellung in  $n/n_B$  Blobs auf,  $R_g^2 = \frac{n}{n_B} R_{gB}^2 \sim n n_B^{2\nu-1}$ , kommen wir auf  $R_g^2 \sim c^{(2\nu-1)/(1-\nu d)} n \stackrel{d=3}{\sim} c^{-0.23} n$ .

Durch den Übergang zur Schlaufenentwicklung erschließt man sich jedoch keineswegs den gesamten Konzentrationsbereich, denn lokale Wechselwirkungen von mehr als zwei Segmenten, die bei hohen Konzentrationen wahrscheinlich werden, sind ebensowenig berücksichtigt wie Verhakungen von Ketten (Entanglement-Effekte), die das dynamische Verhalten von konzentrierten Lösungen und Schmelzen dominieren. Dies beschränkt uns auf kleine Konzentrationen  $cl^d \ll 1$ , was aber nicht zwangsläufig eine Interaktion der Ketten untereinander verhindert: Durch Vergrößerung der Kettenlänge kann der Überlapp  $s = c_p R_g^d \sim c_p n^{\nu d} \sim c n^{\nu d-1}$ , ein Maß für die Zahl der Polymere in dem von einer Kette eingenommenen Raum, beliebig anwachsen und den gesamten Bereich von hochverdünnten (diluten) Lösungen  $s \rightarrow 0$  bis hin zum halbverdünnten (semidiluten) Limes  $s \rightarrow \infty$  (mit  $n \rightarrow \infty$ ) überstreichen. Der Übergang zwischen dilutem und semidilutem Bereich läßt sich nicht komplett frei von Willkür festlegen. Ein sinnvolles Kriterium ist sicherlich, den Überlapp bei Eins anzusetzen, so daß sich im Mittel in jedem Knäuelvolumen eine Kette befindet. Dies entspricht der Überlappkonzentration  $c^* \sim c_p n^{1-\nu d}$ .

Wir führen mit der renormierten Segmentkonzentration

$$c_R = \frac{(4\pi)^{d/2}}{2} c_p l_R^d n_R \quad (2.29)$$

den renormierten Überlapp

$$\bar{S} := u c_R n_R \quad (2.30)$$

ein, den man auch als renormierte Wechselwirkungsenergie ansehen kann.

Damit kommt eine zweite relevante Längenskala für die Festlegung des Renormierungspunktes ins Spiel: Die potentiell kleinste relevante Länge des physikalischen Systems kann entweder weiterhin der Knäuelradius oder bei größeren Konzentrationen die Abschirmlänge  $\xi_E$  sein. Wir führen den Kontrollparameter  $c_0$  analog zu  $n_0$  für die Konzentration ein und legen die unkritische Mannigfaltigkeit über die Forderung

$$\frac{n_0}{n_R l_R^2} + \frac{1}{2c_0 \xi_E^2} = \frac{1}{l_R^2} \quad (2.31)$$

fest. Für diese Wahl spricht, daß sie glatt zwischen den Limiten interpoliert und sich mit (2.28) und (2.30) auf die einfache Form

$$n_R = n_0 + \frac{\bar{\mathcal{S}}}{c_0} \quad (2.32)$$

bringen läßt.

## 2.2 Dynamik

Genügt die Kenntnis der Gleichgewichtsverteilung noch zur Berechnung von zeitunabhängigen Erwartungswerten - wegen der Translationsinvarianz in der Zeit sind dies alle gleichzeitigen -, erfordert die Dynamik weitere Annahmen für die Zeitentwicklung zwischen den jeweiligen Beobachtungszeitpunkten. Zu diesen Voraussetzungen zählt in unserem Falle die Möglichkeit der Zeitskalentrennung zwischen der Bewegung der Lösungsmittelmoleküle einerseits und der Segmente andererseits, die es gestattet, das Medium als Wärmebad aufzufassen und seine Freiheitsgrade wie im vorangehenden Abschnitt durch Absorption in mesoskopische Parameter zu eliminieren. Weil die Segmentbewegung im Anschluß daran nicht mehr rein deterministischen Gesetzmäßigkeiten unterliegt, erfolgt zusätzlich zur Mittelung über die Ausgangsverteilung noch eine Gewichtung nach den bedingten Wahrscheinlichkeiten für den Übergang aus einer Konfiguration in eine andere während des betreffenden Zeitintervalls. Dabei muß gewährleistet werden, daß der zugrundeliegende Mechanismus das System ins Gleichgewicht treibt.

Das verallgemeinerte Rouse-Modell, auch Free-Draining-Modell genannt, geht davon aus, daß jedes Segment eine deterministische Kraft erfährt, der (2.4) bzw. (2.21) als Potential  $\mathcal{H}$  zugrundeliegen:  $F_{j,\alpha}(t) = \frac{\partial \mathcal{H}(t)}{\partial r_{j,\alpha}(t)}$ . Über die enthaltenen Segmentkoordinaten ist nun auch  $\mathcal{H}$  zeitabhängig. An dieser Stelle geht das Lösungsmittel nur insofern ein, als es - genau wie in der Statik - implizit über den Parameter  $\beta_e$  die Abstoßung zwischen den Segmenten vermittelt. Hinzu kommen zwei Beiträge, die aus der direkten Wechselwirkung der Lösungsmittelmoleküle mit den Kettensegmenten stammen: Zum einen ein ebenfalls deterministischer Reibungsterm, dessen Größe proportional zur Geschwindigkeit des Kettensegments ist, zum anderen ein stochastischer Anteil, der sich als Rauschen  $\xi(t)$  beschreiben läßt. Die Ursache hierfür sieht man in der thermischen Bewegung der Moleküle des Lösungsmittels, die in zufälligen Stößen mit den Segmenten resultiert und bewirkt, daß das Medium als Wärmebad fungiert.

Geht man jetzt noch im Einklang mit der Literatur [DE86, Doi95] von einem stark überdämpften System aus, so daß der Trägheitsterm in der Bewegungsgleichung getrost vernachlässigt werden darf, erhält man die Langevin-Gleichung

$$\dot{r}_{jm,\alpha}(t) = -\gamma_0 \frac{\partial \mathcal{H}(t)}{\partial r_{jm,\alpha}(t)} + \xi_{jm,\alpha}(t) \quad (2.33)$$

mit der Mobilität  $\gamma_0$  als neuem dynamischem Parameter. Bei der Beschreibung der Zufallskräfte werden nur die wesentlichen Eigenschaften in das Modell aufgenommen: Sie zeichnen keine Richtung aus, verschwinden also im Mittel, und sind in Raum und Zeit kurzreichweitig korreliert, so daß keine neuen charakteristischen Längen entstehen und die Skalentrennung gewährleistet bleibt. Am einfachsten geschieht dies durch Gaußsches weißes Rauschen:

$$\mathcal{P}(\xi_{jm,\alpha}(t)) \sim \exp \left( -\frac{1}{4\gamma_0} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \xi_{jm,\alpha}^2(t') \right) \quad (2.34)$$

mit der erforderlichen Normierung. Das Erscheinen der Mobilität in der Rauschbreite ist dadurch zu erklären, daß Reibung und Rauschen sich letztlich auf dieselben mikroskopischen Prozesse, Interaktion mit dem Lösungsmittel, zurückführen lassen. Den exakten Zusammenhang liefert die Einstein-Beziehung, die dafür sorgt, daß die Gleichgewichtsverteilung eine stationäre Lösung der zu (2.33) gehörigen Fokker-Planck-Gleichung darstellt.

Diese gängige Modellierung der Polymerbewegung war bereits Gegenstand gründlicher theoretischer Untersuchungen. Für die Einzelkette wurde die Renormierbarkeit direkt in Polymersprache zu allen Ordnungen bewiesen [Wie98a]. Ein echtes feldtheoretisches Äquivalent zum durch Gl. (2.33) definierten Modell existiert jedoch nicht [Ebe94]. Wenn eine Analogie zu Modell A gezogen wird [Wie01], ist diese qualitativer Natur (das System legt rein diffusives Verhalten an den Tag und besitzt keine Erhaltungsgrößen, entspricht also dem feldtheoretischen Modell A in der Klassifikation von Hohenberg/Halperin) und nicht dahingehend zu verstehen, daß eine direkte Transformation zwischen den Modellen möglich wäre.

Der neu hinzugekommene Parameter  $\gamma_0$  unterliegt dem Renormierungsgruppenfluß und erweitert den Satz der RG-Abbildungen (2.9) um die Beziehung

$$\gamma_0 = l^{-2} l_R^4 Z_\gamma \gamma_R \quad . \quad (2.35)$$

Mit Kenntnis der multiplikativen Renormierbarkeit kann z.B. aus der Summenregel für die Schwerpunktsdiffusion der Einzelkette entnommen werden, daß  $Z_\gamma = Z_n$  gilt [Wie98a], zumindest in der behandelten Variante kommt die Dynamik also ohne zusätzliche Renormierungsfaktoren aus. Die Ergebnisse der RG-Analyse für Lösungen endlicher Konzentration lassen sich in unserem Problem des beweglichen Mittels einfach aus der Statik übernehmen. Dabei sollte die Kombination der Dynamik mit dem Semidiluten prinzipiell keine Probleme aufwerfen.

Weitere mögliche Effekte des Mediums, die über die bereits aufgeführten Auswirkungen hinausgehen, werden von diesem Modell nicht berücksichtigt. Insbesondere ist hier die bereits angesprochene hydrodynamische Wechselwirkung zu nennen, bei der Kettensegmente Flüssigkeitsströmungen hervorrufen und sich über diesen zusätzlichen Mechanismus gegenseitig beeinflussen. Dies kann durch eine modifizierte Langevin-Gleichung mit nichtlinearen Anteilen selbst bei verschwindender EV-Wechselwirkung, insbesondere mit einer tensoriellen Mobilität erfaßt werden.

In der Literatur erfolgt die Modellierung üblicherweise [DE86] durch den Oseen-Tensor, der mit einer weiteren vereinfachenden Mittelung auf das Zimm-Modell [Zim56] führt. Da die hydrodynamische Wechselwirkung langreichweitige Korrelationen generiert, liefern derartige Ansätze qualitativ andere Resultate als das zuvor beschriebene erweiterte Rouse- bzw. Free-Draining-Modell, sind also grundsätzlich einer anderen Universalitätsklasse zuzuordnen. Der Renormierbarkeitsbeweis aus [Wie98a] ließ sich jedoch auf das Zimm-Modell ausdehnen [Wie98b]. Man beachte übrigens die unterschiedlichen Usancen im Hinblick auf die Notation, die Verwirrung stiften können: In der Literatur findet sich der Ausdruck „Rouse-Modell“ sowohl für komplett wechselwirkungsfreie Ketten als auch für Ketten mit Excluded-Volume-Wechselwirkung, um sie von Modellen, welche die Hydrodynamik mitberücksichtigen, abzusetzen. Hier soll das Prädikat „Rouse“ dem wechselwirkungsfreien Fall vorbehalten bleiben. Um die Verhaltensmuster, die von den beiden Modelltypen vorhergesagt werden, zu charakterisieren, wird jedoch auf die Begriffe „rouseartig“ und „zimmartig“ zurückgegriffen.

Trotz eines vielversprechenden Ansatzes [Sch99a] ist nach anfänglichen Rechnungen noch nicht klar, ob sich die Hydrodynamik in unser Modell eingliedern läßt. Wir halten in dieser Arbeit an der Langevin-Gleichung (2.33) fest. Wie realistisch diese Annahme ist, hängt von der Konzentration ab: In hochverdünnten Lösungen wird die Vernachlässigung hydrodynamischer Effekte zu schwerwiegenden Fehlern führen. Bei steigendem Überlapp hingegen verliert die Hydrodynamik an Bedeutung [DE86], so wurde in verschiedenen viskoelastischen Eigenschaften hinreichend langkettiger Polymere mit steigender Konzentration ein Übergang von zimmartigem zu rouseartigem Verhalten beobachtet [Fer70].

Dieses als hydrodynamische Abschirmung bezeichnete Phänomen wird dadurch erklärt, daß die durch die Bewegung einer Kette angeregte Strömung des Lösungsmittels durch Stöße mit den umgebenden Ketten abgepuffert wird und deshalb auf Abständen oberhalb einer „hydrodynamischen Abschirmlänge“  $\xi_H$  nicht auf die Ursprungskette zurückwirken kann.

Obwohl dieser Mechanismus graduell einsetzt [Gen76b] und nur für Zeiten oberhalb der charakteristischen Relaxationszeit eines Blobs der Größe  $\xi_H$  effektiv sein kann [AED01], wird er im Einklang mit gängiger Praxis in der Folge grundsätzlich vorausgesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit kann man sich zusätzlich auf den Standpunkt stellen, daß die Grundannahmen für diffusives Verhalten ohnehin mit diesen Voraussetzungen kompatibel sind, schließlich erfordert die Extraktion der Diffusionskonstanten kleine Impulse und große Zeiten.

Üblicherweise wird davon ausgegangen, daß die hydrodynamische Abschirmlänge  $\xi_H$  proportional zur Edwardsschen Abschirmlänge  $\xi_E$  ist und sich dies gemäß  $c \sim \xi^{-\nu/(3\nu-1)}$  auf die entsprechenden Konzentrationen überträgt [AED01, KCY<sup>+</sup>86, DJ80]. Angaben zum Proportionalitätsfaktor variieren; während beide Abschirmlängen oftmals als gleich angenommen werden [Gen76b], kommen Muthukumar und Edwards auf  $\xi_E/\xi_H = 9/32$  [ME82]. Auch die Grenze zwischen dilutem und semidilutem Gebiet wird nicht einheitlich angesetzt. Ihre Lage hängt von der betrachteten Größe und dem Meßverfahren ab [BN90]. Ein mögliches Kriterium ist

die Viskosität [Gra80], von unserer Warte aus ist es aber eingängiger, von  $\bar{S} = 1$  auszugehen [Gen76a].

Wenden wir uns dem Bereich großer Konzentrationen und damit, weil stets lange Ketten vorausgesetzt sind, sehr großen Überlapps zu, stoßen wir wie erwähnt wiederum an Grenzen unseres Modells: Wenn sich mehrere Ketten in die Quere kommen, so ist realistischerweise mit Verhakungen (Entanglements) zu rechnen. Anders als in der Statik können diese topologischen Beschränkungen in der Dynamik gravierende Auswirkungen haben, weil sie zu deutlich unterschiedlichem Zeitverhalten führen: Eine Kette, die ein ernsthaftes Hindernis darstellt, das es zu umschlingeln gilt, wird die Bewegung einer anderen Kette stärker verlangsamen, als wenn sie sich einfach durchdringen läßt - dies gilt auch, wenn beide Ketten beweglich sind und sich gegenseitig beeinflussen können. Dieser Bereich hochkonzentrierter Lösungen und Schmelzen ist die Domäne des Reptationsmodells [Gen71], das eine Kriechbewegung des Polymers durch ein von den anderen Molekülen gebildetes Hindernisgitter als Fortbewegungsmechanismus annimmt.

Die Trennung zwischen semidilutem und konzentriertem Gebiet ist ebenfalls nicht frei von Willkür und hängt vom Meßverfahren ab. Als Faustregel dient beispielsweise die Grenze von 10 Volumenprozent gelösten Polymers [BN90, WLHT87]. Zudem ist der Sprachgebrauch nicht eindeutig, so sprechen manche Autoren auch von einem semidiluten verhakten und/oder einem konzentrierten unverhakten Gebiet (z.B. [Gra80, WLHT87]). Für unsere Zwecke endet das semidilute Gebiet bei der Entanglement-Konzentration  $c_e$ , oberhalb derer die Verhakungen die Dynamik entscheidend beeinflussen. Auch  $c_e$  soll zu  $c^*$  proportional sein. Theorie [KN87, KN88] und Experiment [LHR81, WL89, Kle78] gehen i.a. von einem Proportionalitätsfaktor zwischen ca. 3 und 10 aus.

In dem dazwischenliegenden Konzentrationsbereich sollte es zulässig sein, die hydrodynamische Abschirmung vorauszusetzen und die Excluded-Volume-Wechselwirkung, nicht aber Entanglements, mitzunehmen. Ein solches System läßt sich problemlos im Computerexperiment realisieren [Sha94, Sha95]. Tatsächlich wurde und wird die hydrodynamische Wechselwirkung in Simulationen oft nicht berücksichtigt, weil ansonsten in Anbetracht des rechnerischen Aufwandes nur noch vergleichsweise kurze Ketten betrachtet werden können [LD03]. Was die experimentelle Realisierung angeht, ist angesichts der differierenden Aussagen zu den Proportionalitätsfaktoren nicht abzusehen, wie groß der Zwischenbereich für eine vorgegebene Lösung ausfallen wird. Da er allenfalls einen Faktor 10 in der Polymerkonzentration überstreichen könnte, werden etwaige Potenzgesetze in der Konzentration leicht zu übersehen und schwer eindeutig zu belegen sein. Daß unsere Betrachtungen lange Ketten erfordern, stellt eine zusätzliche Komplikation dar. Sie bedeutet erhöhten präparatorischen Aufwand, und darüber hinaus ist nicht klar, ob der Übergangsbereich auch unter diesen Umständen in jedem Falle existiert.

Die für die folgenden Rechnungen entscheidende Variable ist der Überlapp  $\bar{S}$ , nicht die Konzentration. Von der Warte des Experimentators aus ist es am einleuchtendsten, den Überlapp über die Konzentration zu steuern. Dies ist in einem begrenzten Bereich möglich, wird aber schließlich zum Übergang in das verhakte Regime



führen. Weil der semidilute Limes aber durch  $n \rightarrow \infty$  bei endlicher, hinreichend kleiner Segmentkonzentration  $c$  gegeben ist, empfiehlt es sich für unsere Bedürfnisse, den Überlapp durch Variation der Kettenlänge zu kontrollieren.

Insgesamt erscheint angesichts der experimentellen Situation ein verhaltener Optimismus angebracht. Man kann wohl voraussetzen, daß das Modell innerhalb eines begrenzten Parameterbereichs für bestimmte Systeme [Gra80] realitätsnah und damit physikalisch zu rechtfertigen ist. Mit der Fragestellung, ob die mit seiner Hilfe erzielten Ergebnisse mit den Messungen übereinstimmen, wird sich an passender Stelle ein Abschnitt beschäftigen.

## 2.3 Erzeugendes Funktional

Den im vorhergehenden Abschnitt angenommenen Bewegungsmechanismus (2.33) gilt es nun zu implementieren. Wir bedienen uns des bewährten Pfadintegralformalismus' [BJW76], der in Analogie zur Zustandssumme der Statistischen Mechanik ein erzeugendes Funktional aufstellt. Um den Erwartungswert einer bestimmten Observablen zu bilden, berechnet man

$$\mathcal{Z}[\{\mathbf{h}\}] = \overline{\langle e^{i \int dt \sum_{m,j} \mathbf{h}_{jm}(t) \cdot \mathbf{r}_{jm}(t)} \rangle}, \quad (2.36)$$

mit geeignet gewählten Feldern  $\{\mathbf{h}\}$ , so daß die gesuchte Größe sich als Ableitung von  $\mathcal{Z}$  nach  $\mathbf{h}$ -Komponenten darstellen läßt. Die eckigen Klammern stehen dabei für die Gleichgewichtsmittelung, der Oberstrich für das Rauschmittel, das eine Diskretisierung der Zeit  $t = \Delta t \cdot \tau$  erforderlich macht. Auch dieser Ausdruck kann nur perturbativ ausgewertet werden. Strebt man die Berechnung einer Größe innerhalb des Betrachtungszeitraums  $[0, t_>]$  an, so lautet (2.36), erweitert auf ein System aus  $M$  Ketten, konkret

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}[\{\mathbf{h}\}] &= \int \prod_{m=1}^M \prod_{j=0}^{n_m} d^d \mathbf{r}_{jm}(0) \mathcal{P}_{<}(\{\mathbf{r}(0)\}) \int \prod_{m=1}^M \prod_{j=0}^{n_m} \prod_{\tau=0}^{\tau_>-1} d^d \xi_{jm}(\tau) \mathcal{P}_{\xi}[\{\xi_{jm}\}] \\ &\cdot \exp \left( i \sum_{m=1}^M \sum_{j=0}^{n_m} \left[ \mathbf{h}_{jm,stat} \cdot \mathbf{r}_{jm}(0) + \Delta t \sum_{\tau=1}^{\tau_>} (\mathbf{h}_{jm}(\tau) \cdot \mathbf{r}_{jm}(\tau)) \right] \right). \end{aligned} \quad (2.37)$$

In der Verteilung für den Ausgangszustand,

$$\mathcal{P}_{<}(\{\mathbf{r}(0)\}) = \prod_{m=1}^M \left( (4\pi l^2)^{-(n_m+1)d/2} \exp(-\mathcal{H}_M(\tau=0)) \right), \quad (2.38)$$

steht das über die Segmentkoordinaten zeitabhängige  $\mathcal{H}_M(\tau)$  aus Gl. (2.21).  $\mathcal{P}_{\xi}$  ist dabei das weiße Rauschen, dessen Normierung durch die Diskretisierung festgelegt wird:

$$\mathcal{P}[\{\xi_{jm}\}] = \left( \frac{\Delta t}{4\pi\gamma_0} \right)^{d/2} \exp \left( -\frac{\Delta t}{4\gamma_0} \xi_{jm,\alpha}^2(\tau) \right). \quad (2.39)$$

## 2 Zum Modell

Über eine eingeschobene Eins mit anschließender Verschiebung wird der Rauschterm linearisiert

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{\Delta t}{4\gamma_0} \xi_{jm,\alpha}^2(\tau)\right) &= \int \frac{d\tilde{r}_{jm,\alpha}(\tau)}{(4\pi\gamma_0/\Delta t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{\Delta t}{4\gamma_0} \tilde{r}_{jm,\alpha}^2(\tau+1)\right) \cdot \\ \exp\left(i\frac{\Delta t}{2\gamma_0} \tilde{r}_{jm,\alpha}(\tau+1) \xi_{jm,\alpha}(\tau)\right) & \end{aligned} \quad (2.40)$$

und über die Langevin-Gleichung in Ito-Diskretisierung,

$$\mathbf{f}_{jm}(\tau) = \boldsymbol{\xi}_{jm}(\tau) - \frac{\mathbf{r}_{jm}(\tau+1) - \mathbf{r}_{jm}(\tau)}{\Delta t} + \gamma_0 \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_{jm}(\tau)} = 0 \quad (2.41)$$

durch Segmentkoordinaten substituiert. (Dieses Vorgehen mag etwas ad hoc erscheinen. Vom Prinzip her läuft es darauf hinaus, Rauschen und Segmente mit Hilfe von Gl. (2.41) über eine Deltafunktion miteinander zu verknüpfen:  $\delta^d(\mathbf{f}_{jm}(\tau)) = \int d^d \tilde{\mathbf{r}} e^{i \tilde{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{f}_{jm}(\tau)}$ .) Damit kommt man nach Umskalen  $\tilde{r} \rightarrow 2\gamma_0 \tilde{r}$  und Einfügen eines Quellterms  $\sum \hbar \cdot \tilde{r}$  für die durch (2.40) eingeführte Responsevariable  $\tilde{r}$  auf

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}[\{\mathbf{h}\}, \{\tilde{\mathbf{h}}\}] &= \int \mathcal{D}[r, \tilde{r}] \exp\left(-S_M + i\Delta t \sum_{m=1}^M \sum_{j=0}^{n_m} \sum_{\tau=0}^{\tau_{>}} (\mathbf{h}_{jm}(\tau) \cdot \mathbf{r}_{jm}(\tau))\right) \\ &\cdot \exp\left(i\Delta t \sum_{m=1}^M \sum_{j=0}^{n_m} \sum_{\tau=1}^{\tau_{>}} (\tilde{\mathbf{h}}_{jm}(\tau) \cdot \tilde{\mathbf{r}}_{jm}(\tau))\right) \end{aligned} \quad (2.42)$$

mit dem Integrationsmaß

$$\mathcal{D}[r, \tilde{r}] = \prod_{m=1}^M \prod_{j=0}^{n_m} \left( \frac{d^d r_{jm}(0)}{(4\pi l^2)^{d/2}} \prod_{\tau=1}^{\tau_{>}} \frac{d^d r_{jm}(\tau) d^d \tilde{r}_{jm}(\tau)}{(2\pi)^d} \right). \quad (2.43)$$

Das statische Feld  $h_{stat}$  wurde in die Summe über  $\tau$  einbezogen, was bei passender Definition von  $h(\tau)$  mit  $h(\tau) \xrightarrow{\tau \rightarrow 0} h_{stat}/\Delta t$  möglich ist. Die Wirkung

$$S_M = \sum_{m=1}^M S_{0,m} + S_{IM} \quad (2.44)$$

besteht aus einem wechselwirkungsfreien Anteil, der sich in die Anteile der verschiedenen Ketten zerlegen läßt,

$$\begin{aligned} S_{0,m} &= \mathcal{H}_{0,m}(0) + \gamma_0 \Delta t \sum_{j,\tau} \tilde{r}_{jm}^2(\tau) - i \sum_{j,\tau,\alpha} \tilde{r}_{jm,\alpha}(\tau) \left[ (r_{jm,\alpha}(\tau) - r_{jm,\alpha}(\tau-1)) \right. \\ &\quad \left. + \gamma_0 \Delta t \frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial r_{jm,\alpha}(\tau-1)} \right] \end{aligned} \quad (2.45)$$

und einem Beitrag, in dem sich der Wechselwirkungsterm aus (2.21),

$$S_{IM} = \mathcal{H}_I(0) - i \gamma_0 \Delta t \sum_m \sum_j \sum_{\tau} \sum_{\alpha} \tilde{r}_{jm,\alpha}(\tau) \frac{\partial \mathcal{H}_I}{\partial r_{jm,\alpha}(\tau-1)}, \quad (2.46)$$

wiederfindet und der mit Hilfe der Fourierdarstellung der Deltafunktion und der Abkürzung  $\int_p = \int \frac{d^d p}{(2\pi)^d}$  umgeschrieben werden kann:

$$S_{IM} = \frac{(4\pi l^2)^{d/2}}{2} \beta_e \left\{ \sum_{m,m'} \sum_{j,j'} \int_p e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r}_{jm}(0) - \mathbf{r}_{j'm'}(0))} (1 - \delta_{j,j'} \delta_{m,m'}) \right. \\ \left. + \gamma_0 \Delta t \sum_{m,m'} \sum_{j,j'} \sum_{\tau} \int_p \mathbf{p} \cdot (\tilde{\mathbf{r}}_{jm}(\tau) - \tilde{\mathbf{r}}_{j'm'}(\tau)) e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r}_{jm}(\tau-1) - \mathbf{r}_{j'm'}(\tau-1))} \right\}. \quad (2.47)$$

$S_{IM}$  enthält offensichtlich einen rein statischen und einen dynamischen Anteil. Zur störungstheoretischen Berechnung von Gl. (2.42) entwickelt man  $e^{-S_{IM}}$  nach Potenzen von  $\beta_e$  und erhält formal

$$\mathcal{Z}[\{\mathbf{h}\}, \{\tilde{\mathbf{h}}\}] = \int \mathcal{D}[r, \tilde{r}] \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\rho=0}^{\nu} \left( -\frac{(4\pi l^2)^{d/2} \beta_e}{2} \right)^{\nu} \frac{(-i\gamma_0)^{\rho}}{(\nu - \rho)! \rho!} \prod_{s=1}^{\nu-\rho} S_{stat,s}(\{\mathbf{r}\}) \\ \prod_{\sigma=1}^{\rho} S_{dyn,\sigma}(\{\mathbf{r}\}, \{\tilde{\mathbf{r}}\}) \prod_m e^{-S_{0,m} + i\Delta t \sum_{j,\tau} (\mathbf{h}_{jm}(\tau) \cdot \mathbf{r}_{jm}(\tau) + \tilde{\mathbf{h}}_{jm}(\tau) \cdot \tilde{\mathbf{r}}_{jm}(\tau))}. \quad (2.48)$$

Aus (2.47) liest man  $S_{stat}$  ab,

$$S_{stat,s}(\{\mathbf{r}\}) = \sum_{m_s, m'_s} \sum_{j_s, j'_s} \int_{p_s} e^{i\mathbf{p}_s \cdot (\mathbf{r}_{j_s, m_s}(0) - \mathbf{r}_{j'_s, m'_s}(0))} (1 - \delta_{j_s, j'_s} \delta_{m_s, m'_s}). \quad (2.49)$$

$S_{dyn}$  ergibt sich ebenso aus (2.47), wobei  $\tilde{r}$ , wie (2.48) zeigt, sich auch mit einer auf den Quellterm wirkenden Funktionalableitung  $\frac{-i}{\Delta t} \left( \frac{\delta}{\delta h_{j_s m_s}} \right)$  schreiben läßt:

$$S_{dyn,s}(\{\mathbf{r}\}, \{\tilde{\mathbf{r}}\}) = -i \sum_{m_s, m'_s} \sum_{j_s, j'_s} \sum_{\tau_s} \int_{p_s} \mathbf{p}_s \cdot \left( \frac{\delta}{\delta \tilde{\mathbf{h}}_{j_s, m_s}(\tau_s)} - \frac{\delta}{\delta \tilde{\mathbf{h}}_{j'_s, m'_s}(\tau_s)} \right) \\ \cdot e^{i\mathbf{p}_s \cdot (\mathbf{r}_{j_s, m_s}(\tau_s-1) - \mathbf{r}_{j'_s, m'_s}(\tau_s-1))}. \quad (2.50)$$

Wenn man durch Verschiebung des Feldes  $\mathbf{h}$  die in den unterschiedlichen Ordnungen der Störungstheorie entstehenden Terme absorbiert,

$$\mathbf{h}_{k, \hat{m}}(\hat{\tau}) \rightarrow \mathbf{h}_{k, \hat{m}}(\hat{\tau}) + \sum_{s \text{ stat}} \mathbf{p}_s (\delta_{k, k_s} \delta_{\hat{m}, m_s} - \delta_{k, k'_s} \delta_{\hat{m}, m'_s}) \delta_{\hat{\tau}, 0} \\ + \sum_{s \text{ dyn}} \mathbf{p}_s (\delta_{k, k_s} \delta_{\hat{m}, m_s} - \delta_{k, k'_s} \delta_{\hat{m}, m'_s}) \delta_{\hat{\tau}, \tau_s}, \quad (2.51)$$

ergibt sich der Störungsausdruck gemäß (2.48) als Überlagerung von (ggf. differenzierten) Produkten des ungestörten Ein-Ketten-Funktional

$$\mathcal{Z}_0^{(1)}[\{\mathbf{h}\}, \{\tilde{\mathbf{h}}\}] = \int \mathcal{D}[r, \tilde{r}] e^{-S_0 + i\Delta t \sum_j (\sum_{\tau=0} \mathbf{h}_j(\tau) \cdot \mathbf{r}_j(\tau) + \sum_{\tau=1} \tilde{\mathbf{h}}_j(\tau) \cdot \tilde{\mathbf{r}}_j(\tau))} \quad (2.52)$$

mit modifiziertem Feld, das somit die Grundlage für weiterführende Betrachtungen bildet:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}[\{\mathbf{h}\}, \{\tilde{\mathbf{h}}\}] &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\rho=0}^{\nu} \frac{1}{(\nu-\rho)!\rho!} \left( -\frac{(4\pi l^2)^{d/2}}{2} \right)^{\nu} \sum_{\{m\}} \sum_{\{k\}_{\{p\}}} \int \sum_{\tau_1}^{\tau_>} \dots \sum_{\tau_{\rho}=1}^{\tau_>} \\ &\prod_{\mu_{dyn}}^{\rho} \mathbf{p}_{\mu} \cdot \left( \frac{\delta}{\delta \tilde{\mathbf{h}}_{\mathbf{k}_{\mu} \mathbf{m}_{\mu}(\tau_{\mu})}} - \frac{\delta}{\delta \tilde{\mathbf{h}}_{\mathbf{k}'_{\mu} \mathbf{m}'_{\mu}(\tau_{\mu})}} \right) \prod_m \mathcal{Z}_0^{(1)}[\{\mathbf{h}\}, \{\tilde{\mathbf{h}}\}] . \quad (2.53) \end{aligned}$$

Um die Normierung auf Eins sicherzustellen, muß der gesamte Ausdruck noch durch die statische Größe geteilt werden:  $\mathcal{Z}[\{\mathbf{h} = \mathbf{0}\}, \{\tilde{\mathbf{h}} = \mathbf{0}\}] / \mathcal{Z}[\{0\}, \{0\}] = 1$ . Bei der Berechnung von  $\mathcal{Z}_0^{(1)}$  wird deshalb auf die Normierung mit  $\mathcal{Z}_0 = \Omega / (4\pi l^2)^{d/2}$  verzichtet.

Nach Ausintegration der Variablen  $\tilde{\mathbf{r}}$  in  $\mathcal{Z}_0^{(1)}$  erhält man ein Gaußsches Integral über die verbleibenden Variablen  $\mathbf{r}$ . Der Exponent ist eine quadratische Form in Differenzen  $r_{j,\alpha}(\tau) - r_{j,\alpha}(\tau-1)$ ,  $r_{j,\alpha}(\tau) - r_{j',\alpha}(\tau)$ ,  $j' = j \pm 1$ , die mit Hilfe einer orthogonalen Transformation  $U$  durch Übergang zu den Eigenschwingungen der Kette, den Rouse-Moden, in  $j, j'$  diagonalisiert werden kann. Die Bewegung des Schwerpunktes

$$\mathbf{R}_{cm}(\tau) = \frac{1}{n+1} \sum_j \mathbf{r}_j(\tau) \quad (2.54)$$

wird durch die nullte Rousemode beschrieben. Da im Ausgangsintegral nur Differenzen der  $r_{j,\alpha}$  auftreten, hängt das Ergebnis offensichtlich nicht von der Anfangslage des Schwerpunktes ab. Die Integration über die nullte Mode muß also zunächst regularisiert werden. In früheren Arbeiten [Mül99b, Ebe94] wurde zu diesem Zweck ein harmonisches Potential  $\mathcal{H}_{\Omega} = \frac{R_{cm}^2(t)}{2L}$  eingeführt, das den Schwerpunkt in der Nähe des Ursprungs lokalisiert. Aus Gründen, die weiter unten erläutert werden, ziehen wir hier stattdessen die Regularisation durch Einsperren der Kette in ein großes würfelförmiges Volumen  $L^d = \Omega$  vor. Unter Vernachlässigung von Oberflächentermen wird die Integration über die inneren Rousemoden über den ganzen Raum erstreckt. Die Integration über die Nullmode liefert im thermodynamischen Limes  $\Omega \rightarrow \infty$  wie üblich eine „impuls“erhaltende Deltafunktion. Da hier gemäß Gl. (2.51) die Impulse in den Feldern  $\mathbf{h}$  enthalten sind, steht im Argument dieser Deltafunktion eine Linearkombination dieser Felder (s. Gl. (2.58)). Weitere Details der recht komplizierten Berechnung sind für das Folgende nicht wesentlich, so daß Anmerkungen hierzu in den Anhang A.1 verlagert wurden.

Im Endergebnis für  $\mathcal{Z}_0^{(1)}$  wird wieder der Übergang  $\Delta t \rightarrow 0$  zu einem kontinuierlichen Zeitparameter vollzogen. Dabei gehen die Summationen  $\sum_{\tau=0}$  bzw.  $\sum_{\tau=1}$  in Integrale  $\int_{0-}$  bzw.  $\int_{0+}$  über.  $\mathcal{Z}_0^{(1)}$ , bezogen auf Kette  $m$ , kann kompakt mit Hilfe der zeitabhängigen Korrelations- oder Greensfunktion

$$G_{kk',m}(t, t') = \frac{1}{d} \overline{\langle \mathbf{r}_{km}(t) \cdot \mathbf{r}_{k'm}(t') \rangle}_0 \quad (2.55)$$

und der Responsefunktion

$$R_{kk',m}(t-t') = \frac{1}{d} \overline{\langle \mathbf{r}_{km}(t) \cdot \tilde{\mathbf{r}}_{k'm}(t') \rangle_0} \quad (2.56)$$

formuliert werden, die sich nach (2.52) als Funktionalableitungen schreiben lassen:

$$\begin{aligned} G_{kk',m}(t, t') &= -\frac{1}{d} \frac{\delta^2 \mathcal{Z}_0^{(1)}[\{\mathbf{h}\}, \{\mathbf{0}\}]}{\delta \mathbf{h}_{km}(t) \delta \mathbf{h}_{k'm}(t')} \Big|_{\{\mathbf{h}\}=\{\mathbf{0}\}} \quad \text{sowie} \\ R_{kk',m}(t, t') &= -\frac{1}{d} \frac{\delta^2 \mathcal{Z}_0^{(1)}[\{\mathbf{h}\}, \{\tilde{\mathbf{h}}\}]}{\delta \mathbf{h}_{km}(t) \delta \tilde{\mathbf{h}}_{k'm}(t')} \Big|_{\{\mathbf{h}\}=\{\mathbf{0}\}, \{\tilde{\mathbf{h}}\}=\{\mathbf{0}\}}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Damit ergibt sich für das ungestörte Funktional

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_0^{(1)}[\{\mathbf{h}\}, \{\tilde{\mathbf{h}}\}] &= (4\pi l^2)^{-d/2} (2\pi)^d \delta^d \left( \sum_{k=0}^{n_m} \int_{0-}^t d\hat{t} \mathbf{h}_{k,m}(\hat{t}) \right) \\ &\cdot \exp \left( -\frac{1}{2} \int_{0-}^t d\hat{t} d\hat{t}' \sum_{k,k'=0}^{n_m} \mathbf{h}_{k,m}(\hat{t}) G_{kk',m}(\hat{t}, \hat{t}') \mathbf{h}_{k'}(\hat{t}') \right) \\ &\cdot \exp \left( -\int_{0+}^t d\hat{t} d\hat{t}' \sum_{k,k'=0}^{n_m} \mathbf{h}_{k,m}(\hat{t}) R_{kk',m}(\hat{t} - \hat{t}') \tilde{\mathbf{h}}_{k',m}(\hat{t}') \right), \end{aligned} \quad (2.58)$$

$$\begin{aligned} G_{kk',m}(t, t') &= \frac{\gamma_0}{n_m + 1} (t + t') + \hat{G}_{kk',m}(|t - t'|), \\ \hat{G}_{kk',m}(|t - t'|) &= -\frac{\gamma_0}{n_m + 1} |t - t'| + \gamma_0 \sum_{j=1}^{n_m} U_{jk,m} U_{jk',m} \frac{e^{-\omega_{j,m}|t-t'|}}{\omega_{j,m}} \quad \text{bzw.} \\ R_{kk',m}(t - t') &= i\theta(t - t') \left( 1 + \sum_{j=1}^{n_m} U_{jk,m} U_{jk',m} e^{-\omega_{j,m}(t-t')} \right). \end{aligned} \quad (2.59)$$

Hierbei gilt:

$$\begin{aligned} \omega_{j,m} &= \frac{2\gamma_0}{l^2} \sin^2 \left( \frac{\pi j}{2(n_m + 1)} \right) \\ U_{jk,m} &= \sqrt{\frac{2}{n_m + 1}} \left( 1 + \delta_{j,0}(\sqrt{2} - 1) \right)^{-1} \cos \left( \pi j \frac{k + \frac{1}{2}}{n_m + 1} \right). \end{aligned} \quad (2.60)$$

Das Auftreten des Termes  $\sim (t + t')$  in  $G_{kk',m}(t, t')$  ist auf die Brechung der zeitlichen Translationsinvarianz durch Integration über das Gleichgewichtsensemble bei  $t' = 0$  zurückzuführen.

( $G$  und  $R$ , die zwischen zwei  $d$ -dimensionalen Vektoren vermitteln, haben eigentlich Tensorcharakter:  $G^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} G$ ; zur Vereinfachung verwenden wir die Symbole sowohl für den Tensor zweiter Stufe als auch für dessen Komponenten.)

Wie (2.59), (2.60) zeigen, geht der Kettenindex  $m$  nur über die Kettenlänge  $n_m$  der  $m$ -ten Kette in die Greens- und Responsefunktionen ein. In der Folge werden wir uns auf Ensembles mit höchstens zwei unterschiedlichen Kettenlängen beschränken, und in manchen Fällen wird der Index  $m$  sich deswegen als entbehrlich herausstellen.

Im direkten Vergleich mit den Vorgängerarbeiten [Ebe94] treten gewisse Unterschiede zutage. Insbesondere mag die explizite Ensemblemittelung etwas befremdlich anmuten. Denn weil, wie oben ausgeführt, sichergestellt ist, daß das Rauschen das System ins Gleichgewicht treibt, sollte es ausreichen, es zu einem Zeitpunkt  $\tau_{<} \rightarrow -\infty$  einsetzen zu lassen, um zu garantieren, daß bei Beobachtungsbeginn das thermodynamische Gleichgewicht vorliegt. Diese Rückführung auf das Rauschmittel wird üblicherweise praktiziert, weil sie eine nicht unerhebliche Reduktion des Rechenaufwandes darstellt. Unter dem physikalischen Aspekt erfordert die Ausführung des Gleichgewichtsmittels selbstverständlich keine Rechtfertigung, weil sie lediglich die Vorschrift aus (2.37) buchstäblich nimmt. Es bleibt aber die Frage, weshalb wir nicht das bekannte Einzelkettenfunktional aus [Ebe94] für die aktuelle Problemstellung adaptieren oder uns wenigstens durch analoge Vorgehensweise viel Arbeit ersparen wollen.

Die Antwort besteht aus zwei Teilen. Das Wegschieben der Anfangsbedingungen zu  $t \rightarrow -\infty$  vereinfacht zwar die Berechnung von  $\mathcal{Z}_0^{(1)}$ , führt aber in der Störungstheorie zu vielen zusätzlichen Termen, da die Gleichgewichtskorrelationen erst dynamisch aufgebaut werden müssen. Unser Vorgehen erlaubt die unmittelbare Identifikation statischer Beiträge. Da die Loop-Entwicklung Teile dieser Beiträge aufsummiert und etwa in eine additive Renormierung des chemischen Potentials absorbiert, ist dieser Vorteil nicht zu unterschätzen.

Wesentlich delikater ist das Problem der Regularisierung der Schwerpunktsmode. Bei den früher betrachteten Einzelketten-Problemen ist die Regularisierung durch ein harmonisches Potential harmlos: Zu Beginn befindet sich die Kette nahe des Ursprungs und kann in endlicher Zeit nur eine endliche Strecke weit diffundieren. Deshalb spürt sie in dieser Zeit den Einfluß eines hinreichend schwachen harmonischen Potentials nicht. Technisch äußert sich dies darin, daß bei der störungstheoretischen Berechnung zeitlich translationsinvarianter Erwartungswerte der (bei Abschalten des harmonischen Potentials singuläre) Anteil der Schwerpunktsmode zur Greensfunktion  $G$  exakt herausfällt. Für unser Problem einer Lösung endlicher Kettenkonzentration ist die Sachlage etwas anders. Es ist klar, daß ein harmonisches Potential - wie schwach es auch immer gewählt ist - dem System eine räumliche Variation der Konzentration aufprägt. Da die Schlaufenentwicklung in jeder Ordnung Beiträge unendlich vieler Ketten aufsummiert, spürt sie diese Variation der mittleren Dichte und damit die Brechung der Translationsinvarianz. Wir müßten daher vor dem Übergang zur Loopentwicklung die Regularisierung abschalten und zeigen, daß sich alle Singularitäten wegheben. Da für ein  $M$ -Ketten-Problem Pole bis zur  $M$ -ten Ordnung auftreten, ist dies ein schwieriges Unterfangen, das wir durch unsere Regularisierung umgangen haben.

Mit den Deltafunktionen aus der Ausintegration der Nullmode haben wir den Schlüssel zur Schlaufenentwicklung in der Hand: Jede Ordnung der Störungstheorie in  $\beta_e$  bringt, wie (2.48) zeigt, ein Impulsintegral  $\int_p$  mit sich. Je nach der Art und Weise, in der die Ketten miteinander wechselwirken, werden die Impulsintegrationen über die Deltafunktionen einfach ausführbar. Die Schlaufen- oder Loopordnung ist dann nach S. 13 durch die Anzahl der tatsächlich verbleibenden, nicht trivial durch Auswertung einer Deltafunktion ausführbaren Impulsintegrationen gegeben.

In den zu berechnenden Observablen tauchen Responsefunktionen und Differenzen von Greensfunktionen auf, so daß, wie aus (2.59) ersichtlich, nur der bezüglich der Zeit translationsinvariante Anteil  $\hat{G}(|t - t'|)$  wirklich in die Rechnungen eingeht.  $\hat{G}$  und  $R$  sind wieder identisch mit den Ergebnissen aus [Ebe94], so daß die dort aufgeführten Zusammenhänge und Resultate in den verschiedenen Limiten auch hier Gültigkeit besitzen. Insbesondere genügt  $\hat{G}$  der Bewegungsgleichung der Responsefunktion:

$$\frac{d}{dt} \hat{G}_{kk'}(t - t') = i\gamma_0 (R_{kk'}(t - t') - R_{kk'}(t' - t)) . \quad (2.61)$$

Nun führen wir die Parameter  $\Gamma_0 = \gamma_0/n$  und  $s_0 = nl^2$  ein.  $\Gamma_0$  ist nach (2.35) invariant unter der Renormierungsgruppentransformation,

$$\Gamma_0 = \Gamma_R , \quad (2.62)$$

und diese Größe wird, mit dem Faktor  $2d$  multipliziert, in der Folge als Diffusionskonstante einer freien Rouse-Kette eine wichtige Rolle spielen.  $s_0$  ist eine maßgebliche Größe bei der Beschreibung der kontinuierlichen Kette, da sie im dazugehörigen Limes  $n \rightarrow \infty, l \rightarrow 0$  (continuous chain limit, CCL) konstant gehalten wird, und kann in unterster Ordnung als Maß für die Knäuelgröße angesehen werden. Ein Beispiel findet sich in Gl. (2.20), wo nach Bilden des Kontinuums limes Streuvektor und  $s_0$  in einer gemeinsamen SkalenvARIABLE auftreten und somit zueinander in Bezug stehen.

Wir verwenden jetzt  $n \gg 1$  insofern, als wir an passenden Stellen in (2.59) und (2.60) - nicht im oszillierenden Cosinus -  $n + 1 \approx n$  annehmen und den Sinus nur in erster Ordnung berücksichtigen, wobei Korrekturen der Größenordnung  $\mathcal{O}(n^{-1})$  vernachlässigt werden. Für eine Kette  $m$  der Länge  $n_m$  ist dann die Greensfunktion

$$\hat{G}_{kk',m}(t) = -\Gamma_0 |t| + 4s_0 \sum_{j=1}^n \cos\left(\pi j \frac{k + \frac{1}{2}}{n_m + 1}\right) \cos\left(\pi j \frac{k' + \frac{1}{2}}{n_m + 1}\right) \frac{\exp\left(-\frac{\pi^2 j^2 \Gamma_0 t}{2s_0}\right)}{\pi^2 j^2} \quad (2.63)$$

auszuwerten.

Die Zeit als äußerer Parameter wird nicht renormiert. Es ist jedoch sinnvoll, mit Hilfe von (2.35) und (2.62) eine neue dimensionslose Zeitskala einzuführen, welche

## 2 Zum Modell

die in der Zeit  $t$  von einer diffundierenden Rousekette zurückgelegte Strecke oder Diffusionslänge  $\Gamma_0 t$  mit der Knäuelgröße  $\approx s_0$  dieser Kette in Beziehung setzt:

$$\tau = \frac{\pi^2 \Gamma_0}{2 s_0} t . \quad (2.64)$$

Der Vorfaktor wird einbezogen, um die weitere Auswertung komfortabler zu gestalten, in der diese Kombination relativ häufig auftaucht, vgl. z.B. den Exponenten in (2.63). Nach Definition handelt es sich bei  $\Gamma_0$  um eine kettenlängenabhängige Größe, so daß man eigentlich zwischen  $\Gamma_{n0} = \gamma_0/n$  und  $\Gamma_{N0} = \gamma_0/N$  unterscheiden müßte. Weil diese beiden Möglichkeiten aber niemals gleichzeitig auftreten und  $\Gamma_{n0}$  weit häufiger vorkommt, wird in der Folge  $\Gamma_0 = \Gamma_{n0}$  verwendet und auf die explizite Bezeichnung  $\Gamma_{n0}$  nur dort zurückgegriffen, wo es zu Verwechslungen kommen könnte.



# 3 Störungsrechnung

## 3.1 Darstellung durch Kumulanten

Das nächste Teilziel auf dem Weg zu einer Mehrketten-Störungstheorie besteht darin, die gesuchten Erwartungswerte auf eine Weise umzuschreiben, die sie handhabbar macht. Dabei können wir nicht auf das volle Instrumentarium der Statik zurückgreifen, die systematische Zerlegung in Diagramme und deren anschließende Auswertung mit Hilfe der Feynmanregeln. Dort wird jede Kette durch eine Polymerlinie repräsentiert; die relative Lage bestimmter Segmente übersetzt sich direkt in die Ordnung ausgezeichneter Punkte entlang der Polymerlinie. In der Dynamik ist zusätzlich die relative Zeitordnung von Ereignissen von Interesse - beides kann aber nicht zugleich auf einer eindimensionalen Polymerlinie anschaulich dargestellt werden. Was die Diagrammatik angeht, so werden wir uns aus diesem Grunde mit dem Versuch einer graphischen Veranschaulichung begnügen müssen, die kaum Anspruch auf quantitative Aussagekraft erheben kann. Es ist dennoch sehr hilfreich, sich an der Statik zu orientieren, da unser Pfadintegralformalismus ihre Ergebnisse reproduzieren muß und wir erwarten können, Elemente der Statik in unseren Rechnungen wiederzufinden.

Die bisherigen Resultate erlauben immerhin, für eine vorgegebene Observable nach geeigneter Wahl des Feldes  $\mathbf{h}$  durch Abgleich mit (2.36) und anschließender Verschiebung gemäß (2.51) den allgemeinen Störungsausdruck nach (2.53) aufzustellen. Für die Segmentkorrelationsfunktion

$$S_{jj'}^{(m,m')}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t) = \overline{\langle e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j^{(m)}(t) + i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_{j'}^{(m')}(0)} \rangle} \quad (3.1)$$

bedeutet dies beispielsweise die Wahl

$$\mathbf{h}_{\hat{k}, \hat{m}}(\tau) = \mathbf{q} \delta(t - \tau) \delta_{j, \hat{k}} \delta_{m, \hat{m}} + \mathbf{q}' \delta(\tau) \delta_{j', \hat{k}} \delta_{m', \hat{m}} \quad (3.2)$$

auf der rechten Seite von (2.51). Wir bezeichnen durch den äußeren Impuls hervorgerufene Faktoren  $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}$  als Impulseinschübe. Nach Summation über die Segmente  $j$ , an denen der Impuls auf die Kette übergeht, werden hieraus die in der Feldtheorie üblichen Dichteeinschübe mit Impuls  $\mathbf{q}$  (bzw.  $\mathbf{q}'$ ), so genannt, weil sie dann die Fouriertransformierte der lokalen Segmentdichte (2.22) darstellen. In der Folge werden Impuls- und Dichteeinschübe durch Pfeile symbolisiert (s. auch Abb.

3.1). Außerdem übernehmen wir aus der Graphentheorie die bereits verwendete Benennung Vertex für die - statischen oder dynamischen - Wechselwirkungen von Segmenten auf einer oder verschiedenen Polymerlinien.

Sowohl  $\mathcal{Z}[\{\mathbf{h}\}, \{\tilde{\mathbf{h}}\}]$  als auch die zugehörige Normierung enthalten alle mit dem jeweiligen äußeren Feld kompatiblen Korrelationsfunktionen aus  $M$  Ketten, die auf alle möglichen Weisen in Kumulanten zerfallen, wobei sich die Impulseinschübe auf derselben Kumulante befinden müssen. Im Verlauf der weiteren Rechnung wird es sich als erforderlich herausstellen,  $M$  als groß anzunehmen, so daß der entstehende Ausdruck extrem unübersichtlich und unpraktikabel wird. Eine allgemeine Betrachtung des Störungsausdrucks weist jedoch den Weg zu einer bedeutenden Vereinfachung, indem sie zeigt, daß dynamische Vertizes nur in der Kumulante auftreten können, die durch die Impulseinschübe ausgezeichnet ist. Wie bei zeit-unabhängigen Problemen muß nach einem Weg gesucht werden, diese Kumulante zu isolieren und zu zeigen, daß alle anderen, rein statischen Beiträge durch den Normierungsfaktor  $\mathcal{Z}[\{0\}, \{0\}]$  hinweggehoben werden müssen.

Dabei bedienen wir uns einer der Statik entlehnten [Sch99b], leicht vereinfachten Notation, bei der nur die notwendigen Argumente berücksichtigt werden. Insbesondere werden die  $M$ -Ketten-Greensfunktionen,  $G^{(L,M)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_L)$ , benötigt, welche die Gesamtheit von Diagrammen aus  $M$  Ketten mit  $L$  Impulseinschüben zusammenfassen. Die zusammenhängenden Anteile werden durch den Index  $c$  als Kumulanten gekennzeichnet. (Die Verwendung der Bezeichnungen Greensfunktion bzw.  $G$  sowohl für diese Korrelationsfunktionen als auch für die im Exponenten auftauchenden Funktionen aus (2.59) hat in beiden Fällen eine Berechtigung und sollte angesichts der unterschiedlichen Indizes und Argumente keine Verwirrung stiften.)

Außerdem sind noch einige Voraussetzungen abzuklären: In der Folge soll eine der Einfachheit halber monodisperse Lösung aus  $M$  Ketten der Länge  $n$  betrachtet werden, die in einem Volumen  $\Omega$  gelöst sind. Die Forderung nach einer semidiluten Lösung impliziert, daß die Kettenkonzentration  $c_{pn} = M/\Omega$  hinreichend klein werden darf, um auch bei sehr großen Kettenlängen  $n$  eine kleine Segmentkonzentration  $c = c_{pn}n$  zu gewährleisten. Weil wir aus praktischen Gründen einerseits das Volumen  $\Omega$  weiterhin mitnehmen möchten, andererseits aber gerne den thermodynamischen Limes durchführten, um Korrekturen von der Ordnung  $\mathcal{O}(M^{-1})$  konsequent vernachlässigen, Summen in Integrale überführen und die Äquivalenz von großkanonischem und kanonischem Ensemble herstellen zu dürfen, gehen wir weiterhin von einem endlichen, aber großen  $\Omega$  aus, so daß das Dirac-Delta im Folgenden als

$$(2\pi)^d \delta^d(\mathbf{q}) = \Omega \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{0}} \quad (3.3)$$

aufzufassen ist.

Nach diesen Betrachtungen kann das Vorgehen für die Segmentkorrelationsfunktion im speziellen Fall eines monodispersen Ensembles skizziert werden. Die Impulseinschübe sollen auf den Ketten  $m$  und  $m'$  ( $m \neq m'$ ) liegen, die zu einer Kumulante aus  $M'$  Ketten gehören. Für  $m = m'$  ist nur der kombinatorische Vorfaktor ent-

sprechend abzuändern. Wir bezeichnen diese Kumulante durch  $G_c^{(2,M')}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', t)$ . Der erste Eintrag in der Klammer ist dabei für die Zahl der Impulseinschübe reserviert, die Impulse selbst stehen im Argument. Die restlichen  $M - M'$  Ketten, durch die kein äußerer Impuls fließen kann, bilden die statische Greensfunktion  $G^{(0,M-M')} = \mathcal{Z}^{(M-M')}$ . Nun wird das mit den korrekten kombinatorischen Faktoren versehene Produkt über alle  $M'$  von 2 bis  $M$  summiert und das Ergebnis mit der Zustandssumme  $G^{(0,M)}$  normiert:

$$S^{(m,m')}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t) = \sum_{j,j'} S_{jj'}^{(m,m')}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t) = \frac{\frac{1}{M!} \sum_{M'=2}^M \binom{M-2}{M'-2} G_c^{(2,M')}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t) G^{(0,M-M')}}{\frac{1}{M!} G^{(0,M)}}. \quad (3.4)$$

Bis auf einen kombinatorischen Faktor ist  $\mathcal{Z}^{(M)}$  gleich der kanonischen Zustandssumme,

$$\frac{1}{M!} \mathcal{Z}^{(M)} = \mathcal{Z}_{kan}^{(M)},$$

so daß man auf das Zwischenergebnis

$$S^{(m,m')}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t) = \frac{1}{M(M-1)} \sum_{M'=2}^M \frac{1}{(M'-2)!} G_c^{(2,M')}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t) \frac{\mathcal{Z}_{kan}^{(M-M')}}{\mathcal{Z}_{kan}^{(M)}}$$

kommt. Wir richten unser Augenmerk zunächst auf den Quotienten der Zustandssummen, der sich mit der bekannten Beziehung  $F = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{kan}$  zwischen kanonischer Zustandssumme und freier Energie durch die freie Energiedichte  $f(c_{pn}) = \frac{1}{\Omega} F(M, \Omega)$  darstellen läßt:

$$\frac{\mathcal{Z}_{kan}^{(M-M')}}{\mathcal{Z}_{kan}^{(M)}} = \exp \left( -\frac{\Omega}{k_B T} [f(c_{pn} - c'_{pn}) - f(c_{pn})] \right).$$

( $k_B$  und  $T$  bezeichnen wie üblich den Boltzmannfaktor und die Temperatur.) Da wir am thermodynamischen Limes  $M \rightarrow \infty$ ,  $c_{pn}$  fest, interessiert sind, können wir  $c'_{pn} = M'/\Omega \ll c_{pn}$  voraussetzen. Deswegen darf die Entwicklung von  $f$  nach  $c'_{pn}$  nach der ersten Ordnung abgebrochen und der Taylorkoeffizient

$$\hat{\mu}_n = \frac{\partial F(M)}{\partial M} = \frac{\partial f(c_{pn})}{\partial c_{pn}}$$

mit dem chemischen Potential identifiziert werden. Mit der Umdefinition  $\mu_n = \hat{\mu}_n / k_B T$  bedeutet dies

$$\frac{\mathcal{Z}_{kan}^{(M-M')}}{\mathcal{Z}_{kan}^{(M)}} = e^{\mu_n M'},$$

und insgesamt haben wir also

$$S^{(m,m')}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t) = \frac{1}{M(M-1)} \sum_{M'=2}^M \frac{1}{(M'-2)!} G_c^{(2,M')}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t) e^{\mu_n M'}. \quad (3.5)$$

Damit ist das Problem wie geplant derart umgeschrieben worden, daß nur noch die Kumulanten für laufende Kettenzahlen  $M'$  vorkommen.

Änderung von Zahl und Lage der Impulseinschübe oder Erweiterung auf eine Lösung mit zwei oder mehreren Kettenlängen ist durch entsprechende Anpassung der kombinatorischen Faktoren leicht möglich. In der Folge benötigen wir noch den Ausdruck für den Spezialfall eines Ensembles aus  $M_N$  Ketten der Länge  $N$ , von denen eine (Kette  $m$ ) zwei Einschübe trage, und  $M_n$  Ketten der Länge  $n$ . Für diese Autokorrelationsfunktion ergibt sich

$$S^{(m)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t) = \frac{1}{M_N} \sum_{M'_N=1}^{M_N} \sum_{M'_n=0}^{M_n} \frac{1}{(M'_N - 1)! M'_n!} G_c^{(2, M'_N, M'_n)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t) e^{\mu_N M'_N + \mu_n M'_n} . \quad (3.6)$$

## 3.2 Dichteeinschübe und Loopentwicklung

Die Reduktion auf die Kumulanten hat eine wesentliche Vereinfachung erbracht, weil jetzt nur noch diejenigen Ketten betrachtet werden müssen, die mit den Impulseinschüben verknüpft sind. Unter Verwendung der Kurzschreibweisen

$$\begin{aligned} G_{jmk_\mu m_\mu k'_\mu m'_\mu}(t_\mu) &= G_{j,k_\mu,m}(t_\mu) \delta_{m,m_\mu} - G_{j,k'_\mu,m}(t_\mu) \delta_{m,m'_\mu} \\ &= G^{(2)}(\mu) \quad \text{und} \\ G_{k_\mu m_\mu k'_\mu m'_\mu k_{\mu'} m_{\mu'} k'_{\mu'} m'_{\mu'}}(t_\mu, t_{\mu'}) &= G_{k_\mu k_{\mu'}, m_\mu}(t_\mu, t_{\mu'}) \delta_{m_\mu, m_{\mu'}} + G_{k'_\mu k'_{\mu'}, m'_\mu}(t_\mu, t_{\mu'}) \delta_{m'_\mu, m'_{\mu'}} \\ &\quad - G_{k_\mu k'_{\mu'}, m_\mu}(t_\mu, t_{\mu'}) \delta_{m_\mu, m'_{\mu'}} - G_{k'_\mu k_{\mu'}, m'_\mu}(t_\mu, t_{\mu'}) \delta_{m'_\mu, m_{\mu'}} \\ &= G^{(4)}(\mu, \mu') \end{aligned} \quad (3.7)$$

sowie analoger Abkürzungen für die Responsefunktionen läßt sich der Störungs- ausdruck im Falle  $m \neq m'$  schreiben als

$$\begin{aligned} S_{jj'}^{(m,m')}( \mathbf{q}, \mathbf{q}'; t, 0) &= \frac{1}{M(M-1)} \sum_{M'=2}^M \frac{e^{\mu_n M'}}{(M'-2)!} \\ &\sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\rho=0}^{\nu} \frac{1}{(\nu-\rho)! \rho!} \left( -\frac{u_0}{2} \right)^{\nu} \sum_{\{m_\mu\}}^{\nu} \sum_{\{k_\mu\}}^{\nu} \prod_{\mu_{stat}} (1 - \delta_{k_\mu, k'_\mu} \delta_{m_\mu, m'_\mu}) \int_{\{p\}} (-i\gamma_0)^{\rho} \int_0^t dt_1 \dots \int_0^t dt_{\rho} \\ &\prod_{\sigma_{dyn}} \left( -\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}_{\sigma} R_{jmk_{\sigma} m_{\sigma} k'_{\sigma} m'_{\sigma}}(t - t_{\sigma}) - \sum_{\mu_{dyn}} \mathbf{p}_{\sigma} \cdot \mathbf{p}_{\mu} R_{k_{\sigma} m_{\sigma} k_{\mu} m_{\mu} k'_{\sigma} m'_{\sigma} k'_{\mu} m'_{\mu}}(t_{\mu} - t_{\sigma}) \right) \\ &\prod_{\hat{m}=1}^{M'} \left( (4\pi l^2)^{d/2} (2\pi)^d \delta^d \left( \mathbf{q} \delta_{\hat{m}m} + \mathbf{q}' \delta_{\hat{m}m'} + \sum_{\sigma} \mathbf{p}_{\sigma} (\delta_{\hat{m}m_{\sigma}} - \delta_{\hat{m}m'_{\sigma}}) \right) \right) \\ &\exp \left( -\frac{1}{2} \left[ \mathbf{q}^2 G_{jj',m}(t, t) + \mathbf{q}'^2 G_{jj',m'}(0, 0) + 2\mathbf{q} \cdot \mathbf{q}' G_{jj',m}(t, 0) \delta_{m,m'} \right] \right) \\ &\exp \left( -\sum_{\sigma} \mathbf{q} \cdot \mathbf{p}_{\sigma} G_{jmk_{\sigma} m_{\sigma} k'_{\sigma} m'_{\sigma}}(t, t_{\sigma}) - \sum_{\sigma} \mathbf{q}' \cdot \mathbf{p}_{\sigma} G_{j'm'_{\sigma} k_{\sigma} m_{\sigma} k'_{\sigma} m'_{\sigma}}(0, t_{\sigma}) \right) \end{aligned}$$

$$\exp \left( -\frac{1}{2} \sum_{\mu, \sigma} \mathbf{p}_\sigma \cdot \mathbf{p}_\mu G_{k_\sigma m_\sigma k_\mu m_\mu k'_\sigma m'_\sigma k'_\mu m'_\mu} (t_\sigma, t_\mu) \right). \quad (3.8)$$

Wegen der Kausalität der Responsefunktion, die in (2.59) durch die Thetafunktion sichergestellt wird, können zudem nur solche Beiträge realisiert werden, bei denen dynamische Vertizes in sich zeitgeordnet sind. Statische Vertizes sind über die Zuweisung des Zeitarguments  $t_\sigma = 0$  erfaßt. Im Produkt der Responsefunktionen wurde der an  $\mathbf{q}'$  gekoppelte Term, der das Zeitargument  $-t_\sigma$  trüge, von vorneherein weggelassen.

Wenn man sich vorübergehend auf Beiträge aus einer überschaubaren Anzahl von Ketten und Vertizes zum Gesamtausdruck (3.8) beschränkt, um die Charakteristiken der dynamischen Störungstheorie auszuloten, lassen sich wichtige Eigenschaften ablesen:

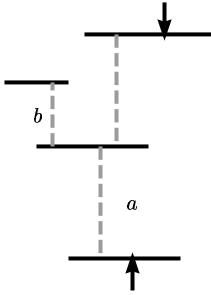


Abb. 3.1: Vertizes

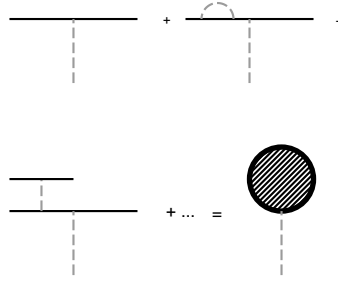


Abb. 3.2: Dichteeinschub, nach [Sch99b]

Die impulserhaltende Deltafunktion sorgt dafür, daß reduzible Vertizes, deren Durchschneiden zum Zerfall der Struktur führt, nur äußeren Impuls tragen können. Wir illustrieren dies anhand eines konventionellen statischen Polymerdiagramms. Abb. 3.1 gibt einen Beitrag zur Dichte-Dichte-Korrelation wieder. Die Pfeile stehen für Impulseinschübe, die durchgezogenen waagerechten Linien für Polymere (die deswegen in diesem Kontext als Polymerlinien bezeichnet werden), die senkrechten gestrichelten für (statische) Vertizes. Vertex  $a$  führt hier Impuls, nämlich den äußeren,  $b$  aber nicht.

Dynamische Wechselwirkungen koppeln jedoch, wie direkt an (3.8) abzulesen ist, an den Impuls, müssen also entweder innerhalb eines Schlaufenintegrals oder auf dem Weg, den der äußere Impuls nimmt, liegen.

Die Strukturen, die durch einen reduzierten Vertex ohne äußeren Impuls wie  $b$  aus Abb. 3.1 angebunden werden, sind also rein statisch. Sie können vor Betrachtung des restlichen Anteils durch vorgeschaltete Partialsummationen behandelt werden: Greift man sich einen der reduzierten Vertizes heraus und summiert im allgemeinen Störungsausdruck über alle möglichen angebundenen Strukturen, erweist sich, daß das Gebilde zu einem zusätzlichen Faktor  $-u_0 c$  führt ( $u_0 = (4\pi l^2)^{d/2} \beta_e$ , Gl. (2.10)). Dies ist aus der Statik bekannt und entspricht einem Dichteeinschub mit

Impuls  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  [Sch99b]. Nun können an jeder der Ketten aus dem reduzierten Anteil beliebig viele solcher Dichteeinschübe hängen. Sei  $\hat{\nu}$  ihre Anzahl auf einer Kette  $m$  der Länge  $N$ , so erbringen sie mit dem kombinatorischen Faktor für ihre Ununterscheidbarkeit  $\frac{1}{\hat{\nu}!}(-u_0 c N)^{\hat{\nu}}$ , summiert über alle  $\hat{\nu}$  also  $e^{-u_0 c N}$ . Die Aufsummation führt demnach zu einer Verschiebung des chemischen Potentials (3.8):  $\mu_N \rightarrow \mu_N - u_0 c N$ . Jede der verbleibenden Ketten wird mit einem Faktor

$$c_p^0(N) = \frac{e^{\mu_N - u_0 c N}}{(4\pi l^2)^{d/2}} \quad (3.9)$$

gewichtet, der gemäß [Sch99b] die in Baumnäherung berechnete Konzentration der Ketten der Länge  $N$  ist. An dieser Stelle wurde durch Analogieschluß zur Statik argumentiert. Um die Dichteeinschübe im vorliegenden Störungsausdruck auffinden und formal identifizieren zu können, sind etwas umfangreichere Betrachtungen notwendig, die in den Anhang A.2 verschoben wurden. Die explizite Berechnung der Kettenkonzentration  $c_{pN}$  einschließlich der 1-Loop-Korrekturen reproduziert das aus der Statik bekannte Ergebnis [Sch99b]

$$c_{pN} = c_{pN}^0 \left( 1 - \frac{u_0}{2} \int_p \frac{S_0(p^2, 0, N)}{1 + u_0(c_{pN}^0 S_0(p^2, 0, N) + c_{pn}^0 S_0(p^2, 0, n))} + \mathcal{O}(2\mathcal{L}) \right) \quad (3.10)$$

mit der statischen Rouse-Strukturfunktion aus (2.20).

Nach dieser Partialsummation, die die reduzierten statischen Teile eliminiert hat, ordnen wir die Beiträge zur Kumulante nach der Anzahl der vorhandenen Schleifen, die laut dem ersten Kapitel die Zahl der verbleibenden Impulsintegrationen darstellt. Hierfür existiert ein einfaches, durch die Impulserhaltung am Vertex bedingtes Abzählkriterium:

Seien  $V$  die Gesamtzahl der Vertices und  $M$  die Anzahl der Polymerlinien in einem Diagramm nach Elimination der Dichteeinschübe, so ist die Loopordnung  $\mathcal{L}$  wie in der Feldtheorie [Bel90, Sch99b] durch

$$\mathcal{L} = V - M + 1 \quad (3.11)$$

gegeben. Hiermit kann auch bei komplizierteren Graphen die Anzahl der unabhängigen Schleifen ermittelt werden. Umgekehrt gestattet die Vorschrift auch, aus einem allgemeinen Störungsausdruck nach Absorption der reduzierten Anteile durch  $c_p$  die Beiträge gleicher vorgegebener Loopordnung herauszupräparieren.

## 3.3 Vorstellung der Observablen

Nach diesen vorbereitenden Betrachtungen, die belegen, daß der Formalismus die statischen Ergebnisse beinhaltet und zu reproduzieren vermag, ist es an der Zeit, auf die eigentlich interessanten Größen zu sprechen zu kommen:

Eine dynamische Vielketten-Observable, die sowohl von der experimentellen als auch von der theoretischen Seite aus von großem Interesse ist, ist die **kohärente Strukturfunktion**, die bereits früh von de Gennes betrachtet wurde [Gen67]:

$$S(\mathbf{q}, \mathbf{q}', t) = \sum_{m,m'} \sum_{j,j'} S_{jj'}^{(m,m')}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t, 0) = \sum_{m,m'} \sum_{j,j'} \overline{\left\langle e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j^{(m)}(t) + \mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_{j'}^{(m')}(0))} \right\rangle}. \quad (3.12)$$

Ihre genaue Kenntnis über alle Zeit- und Impulsbereiche wäre erstrebenswert, weil ihre Fouriertransformierte in vielen Versuchsaufbauten im Prinzip die eigentliche Meßgröße darstellt [CL95].

Wesentliche Informationen enthalten auch die Diffusionskonstanten. Sie beschreiben zwar nur das Verhalten für lange Zeiten, erlauben aber Aussagen zur Gültigkeit eines Modells z.B. anhand der Überprüfung von Potenzgesetzen und sind daher beliebte Meßgrößen.

Dabei ist zu unterscheiden zwischen der

- **kollektiven Diffusionskonstanten**  $\mathcal{D}_c$ , welche die gemeinsame Bewegung der gelösten Ketten beschreibt, und der
- **Einteilchen- oder Tracer-Diffusionskonstanten**, im folgenden lediglich als  $\mathcal{D}$  bezeichnet, für die das Verhalten einer einzelnen Testkette untersucht wird. In experimentellen Arbeiten wird gelegentlich noch zwischen der Probediffusion, bei der Test- und Hintergrundkette sich z.B. chemisch oder in der Länge unterscheiden, und der Selbstdiffusion differenziert, bei der die Testkette strenggenommen nicht einmal eine zusätzliche Markierung tragen darf.

Daneben existieren weitere Definitionen wie z.B. die einer „Kurzzeit-Diffusionskonstanten“, der jedoch im Rahmen dieser Arbeit kein sonderlich hoher Stellenwert zukommt und die deswegen später kurz an Ort und Stelle abgehandelt werden soll.

Für große Zeiten sollte (3.12) die Gestalt  $\sim \exp(-q^2 \mathcal{D}_c t)$  haben. Man kann  $\mathcal{D}_c$  also bilden, indem erst um  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  entwickelt wird und dann nach  $t$  abgeleitet wird.  $\mathcal{D}$  hingegen gibt die Schwerpunktsbewegung einer einzelnen Kette wieder, basiert also auf der Autokorrelationsfunktion, und die Kettensummationen in (3.12) entfallen. Die Berechnung erfolgt ansonsten analog.

Ein auffallender Unterschied zwischen  $\mathcal{D}$  und  $\mathcal{D}_c$  besteht in ihrer Konzentrationsabhängigkeit: Sowohl die üblichen Modelle als auch die Experimente ergeben übereinstimmend einen Anstieg von  $\mathcal{D}_c$  mit wachsender Konzentration, während die Bewegung der Einzelkette durch die Hintergrundketten gebremst wird und ein abfallendes  $\mathcal{D}$  resultiert.

### 3.4 Kohärente Strukturfunktion in Treenäherung

Als erste Observable soll die kohärente Strukturfunktion für eine monodisperse Lösung berechnet werden. In diesem Zusammenhang führen wir anstelle der üblichen Polymergraphen neue Diagrammtypen ein. Auf dem Niveau der Baumnäherung sind hier das Diagramm aus Abb. 3.4 und Graphen vom Typus, den Abb. 3.5

### 3 Störungsrechnung

darstellt, zu berücksichtigen. Sämtliche Impulsintegrale können direkt ausgeführt werden und bringen insgesamt den Vorfaktor  $(2\pi)^d \delta^d(\mathbf{q} + \mathbf{q}')$  mit sich. Wie vorher erwähnt, sorgt die Kausalität der Responsefunktion für die Zeitordnung der Vertizes, die z.B. über  $t \geq t_1 \geq t_2 \dots \geq t_\rho \geq 0$  erreicht werden kann.

Zur Vereinfachung der Exponenten wird an

$$G_{jk,m}(t, t') = \frac{\gamma_0}{n_m + 1}(t + t') + \hat{G}_{jk,m}(t - t') \quad (3.13)$$

aus (2.59) erinnert und die Abkürzung

$$D_{jk,m}(t) = \frac{1}{2}(\hat{G}_{jj,m}(0) + \hat{G}_{kk,m}(0) - 2\hat{G}_{jk,m}(t)) \quad (3.14)$$

eingeführt.

Anhand des Diagramms 3.4 und seines zunächst recht ähnlich aussehenden statischen Widerparts 3.3 für den Autokorrelationsanteil  $m = m'$  werden die Unterschiede zwischen den einzuführenden dynamischen und den herkömmlichen statischen Graphen illustriert:

In beiden Fällen kennzeichnen die Pfeile weiterhin Impulseinschübe, Die Bedeutung der durchgezogenen Linie ist jedoch unterschiedlich. Im statischen Diagramm stellt sie als Polymerlinie die Topologie auf der Kette anschaulich dar. Die Impulseinschübe sind gemäß Gl. (3.2) bei den Segmenten  $j, j'$  angesetzt, mit der Maßgabe, daß noch über diese Segmente summiert wird.

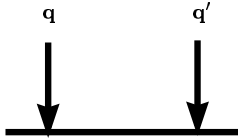


Abb. 3.3: Statischer Graph,  $m = m'$

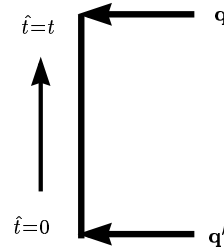


Abb. 3.4: Dynamischer Graph,  $m = m'$

In Abb. 3.4 und den weiter hinten aufgeführten dynamischen Diagrammen stehen die durchgezogenen Linien hingegen für den Zeitverlauf, sind also eher als Weltlinien einer Kette anzusehen. Um dies hervorzuheben, wurde die Zeitachse senkrecht gewählt. Die Impulseinschübe finden sich an den Grenzen des Beobachtungszeitraums  $[0, t]$ .

Für feste Positionen der Impulseinschübe  $j, j'$  erhält man zunächst als Beitrag von Diagramm 3.4

$$S_{jj'}^{(m=m')}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t) = (2\pi)^d \delta^d(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \frac{c_p^0}{M} \exp(-q^2 D_{jj',m}(t)) \quad (3.15)$$



mit  $D_{jk,m}(t)$  aus Gl. (3.14). Anschließend muß noch über die Segmente summiert werden.

Ausgedrückt durch die (ungestörte) Rouse-Strukturfunktion

$$S_0(p^2, t, n_m) = \sum_{j,j'=1}^{n_m-1} e^{-p^2 D_{jj',m}(t)} , \quad (3.16)$$

die dynamische Verallgemeinerung von (2.20), bedeutet dies

$$\sum_{j,j'=1}^{n-1} S_{jj'}^{(m=m')}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}; t) = (2\pi)^d \delta^d(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \frac{c_p^0}{M} S_0(\mathbf{q}, -\mathbf{q}; t) . \quad (3.17)$$

Dies ist der Ausdruck, dem die Selbstdiffusionskonstante einer Kette in Baumnäherung zu extrahieren wäre. Setzt man die Definition der Deltafunktion aus (3.3) ein, entfällt der Vorfaktor, und man reproduziert das Ergebnis des wechselwirkungs-freien Falls. Die endliche Konzentration ändert den Tree-Beitrag der Autokorrelationsfunktion also nicht ab, und damit bleibt auch die Diffusionskonstante einer Einzelkette in Lösung unverändert. Die Tracer-Diffusion muß daher mindestens in Ein-Loop-Ordnung untersucht werden.

Zuvor wird aber die Berechnung der Strukturfunktion weiterverfolgt und der Beitrag  $m \neq m'$  betrachtet.

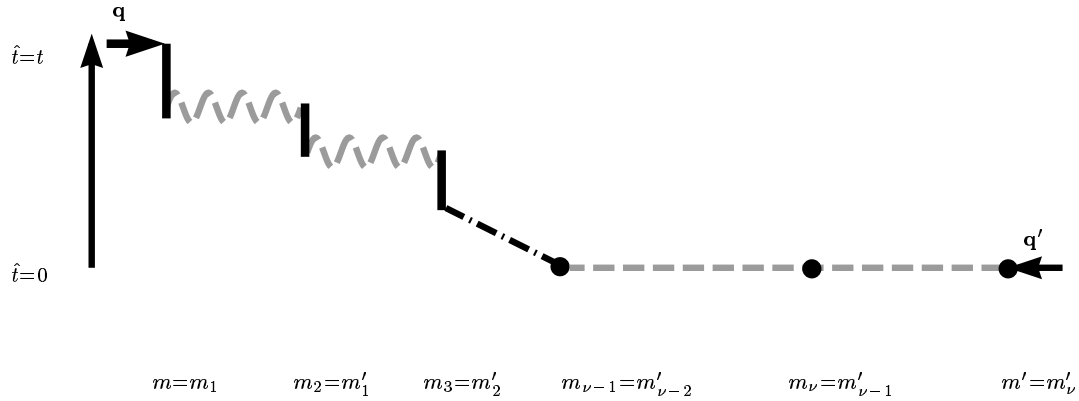


Abb. 3.5:  $m \neq m'$

Spätestens an dieser Stelle wird es erforderlich, sich von der hergebrachten Diagrammatik der Polymerphysik zu lösen und im Zeitraum zu operieren. Konsequenterweise sind die an den statischen Wechselwirkungen beteiligten Polymere als Punkte eingetragen. Dynamische Vertizes sind, wie in dynamischen feldtheoretischen Diagrammen üblich, durch gewellte gestrichelte Kurven dargestellt. Der strichpunktierte Vertex soll eine beliebige Anzahl von dynamischen oder statischen Wechselwirkungen wiedergeben.

Ketten und Vertizes können gemäß Abb. 3.5 in gleicher Weise geordnet werden: Vertex  $\mu$  beginnt auf Kette  $m_\mu$  und endet auf  $m'_\mu = m_{\mu+1}$ . Nach erfolgter Zeit- und

### 3 Störungsrechnung

Kettenordnung sind die kombinatorischen Faktoren im wesentlichen verschwunden.

Unter Verwendung von (3.7) und mit

$$\sum_{\mu, \mu'=1}^{\nu} G^{(4)}(\mu, \mu') = 2 \sum_{\mu=2}^{\nu_r} D_{k_{\mu} k'_{\mu-1}, m_{\mu}}(0) + 2 D_{k_1 k'_{\nu_r}, m}(0) \quad (3.18)$$

reduziert sich (3.8) auf die überschaubarere Form

$$\begin{aligned} S_{jj'}^{(m, m')}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t) &= \frac{(2\pi)^d \delta^d(\mathbf{q} + \mathbf{q}')}{M(M-1)} c_{pn}^0 \sum_{\nu=1}^{\infty} (-u_0 c_{pn}^0)^{\nu} \sum_{\rho=0}^{\infty} (-i\gamma_0)^{\rho} \\ &\sum_{\{k\}} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{\rho-1}} dt_{\rho} q^2 R_{jk_1, m}(t - t_1) \prod_{\sigma=2}^{\rho} \left( q^2 R_{k_{\sigma} k'_{\sigma-1}}(t_{\sigma-1} - t_{\sigma}) \right) \\ &e^{-q^2 D_{jk_1, m}(t-t_1)} e^{-q^2 D_{j'k'_{\nu}, m'}(t_{\nu})} \exp \left( -q^2 \sum_{\kappa=2}^{\nu} D_{k_{\kappa} k'_{\kappa-1}}(t_{\kappa-1} - t_{\kappa}) \right). \end{aligned} \quad (3.19)$$

Weil nach (2.59) der Kettenlängenindex  $m$  nur über die Kettenlänge  $n_m$  in  $\hat{G}_{kk'}(t)$  und  $R_{kk'}(t)$  eingeht und in (3.19) alle Hintergrundketten dieselbe Länge  $n$  besitzen, konnten ihre Indizes problemlos weggelassen werden.

Wir verwenden die Bewegungsgleichung für die Responsefunktion (2.61) und benutzen die Kausalität der Responsefunktion, die im Kontinuierlichen die Vorschrift  $\Theta(0) = 0$  bedingt. Dies bringt uns nach Summation über die Segmente  $j, j'$  zunächst auf

$$\begin{aligned} \sum_{j, j'} S_{jj'}^{(m \neq m')}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t; n) &= \frac{(2\pi)^d \delta^d(\mathbf{q} + \mathbf{q}')}{M(M-1)} c_p^0 \left\{ \sum_{\nu=1}^{\infty} S_0(q^2, t, n) \left( -u_0 c_p^0 S_0(q^2, 0, n) \right)^{\nu} \right. \\ &- \sum_{\nu=1}^{\infty} (-u_0 c_p^0)^{\nu} \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_{\nu-1}} dt_{\nu} S'_0(q^2, t - t_1, n) \prod_{\mu=2}^{\nu} \left( -S'_0(q^2, t_{\mu-1} - t_{\mu}, n) \right) S_0(q^2, t_{\nu}, n) \\ &- \sum_{\nu=2}^{\infty} (-u_0 c_p^0)^{\nu} \sum_{\rho=1}^{\nu} \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_{\rho-1}} dt_{\rho} S'_0(q^2, t - t_1, n) \prod_{\mu=2}^{\rho} \left( -S'_0(q^2, t_{\mu-1} - t_{\mu}, n) \right) \\ &\left. S_0(q^2, t_{\rho}, n) S_0(q^2, 0, n)^{\nu-\rho} \right\}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Dabei stehe der Strich für die Ableitung nach dem Zeitargument:

$$S'_0(p^2, t_{\mu} - t_{\nu}, n) = \frac{d}{dt_{\mu}} S_0(p^2, t_{\mu} - t_{\nu}, n).$$

Aus Gl. (3.20) ist ersichtlich, daß die statischen Beiträge faktorisieren und sich daher problemlos aufsummieren lassen. Außerdem fällt die Faltungsstruktur der Zeitintegrale ins Auge, die uns nahelegt, eine geeignete Transformation einzusetzen. Dies ist um so weniger bedenklich, als es sich bei der eigentlichen Meßgröße der üblichen Streuexperimente um den Streuquerschnitt handelt, der mit der Fouriertransformierten der Strukturfunktion eng verwandt ist [CL95]. Weil sich alle

Vorgänge, für die wir uns interessieren, auf dem Zeitintervall  $[0, t]$  abspielen und hierdurch der Definitionsbereich für die gesuchten Funktionen festgelegt ist, entscheiden wir uns für die üblicherweise einseitig definierte Laplacetransformierte

$$\mathcal{L}\{f\}(\sigma) = \int_0^{\infty} dt e^{-\sigma t} f(t) . \quad (3.21)$$

Dabei werden komplexe  $\sigma$  explizit zugelassen: Zum einen wird bei der letztendlich anstehenden Laplacerücktransformation

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} d\sigma e^{\sigma t} \mathcal{L}(\sigma) \quad (3.22)$$

entlang der imaginären Achse integriert. Zum anderen hält man sich damit die Möglichkeit offen, das Integral wegen  $f(t) = 0$  für  $t < 0$  auch als Fouriertransformierte auffassen zu können. Dieser Interpretation kommt bei der konkreten Auswertung von Ergebnissen zum Vergleich mit dem Experiment besondere Bedeutung zu.

Wir verwenden den Faltungssatz und benutzen außerdem die leicht abzuleitende Beziehung

$$\mathcal{L}\left(\frac{d}{d\tau} f(t-\tau)g(\tau)\right)(s) = \mathcal{L}(g)(s) \cdot (f(0) - s\mathcal{L}(f)(s)) . \quad (3.23)$$

Dann bekommen wir mit der Abkürzung

$$L_0(p, \sigma, n) = \mathcal{L}\{S_0(p, t, n)\}(\sigma) = \int_0^{\infty} dt e^{-\sigma t} S_0(p, t, n) \quad (3.24)$$

nach Summation über die Ketten für die Summe aus beiden Diagrammen das Ergebnis für die laplacetransformierte Strukturfunktion in Treenäherung:

$$\mathcal{L}\{S(\mathbf{q}, \mathbf{q}', t, n)\}(\sigma) = \frac{(2\pi)^2 \delta^d(\mathbf{q} + \mathbf{q}') c_p^0 L_0(q^2, \sigma, n)}{(1 + u_0 c_p^0 S_0(q^2, 0, n)) (1 + u_0 c_p^0 (S_0(p, 0, n) - \sigma L_0(p, \sigma, n)))} . \quad (3.25)$$

Der Auswertung dieser Größe und dem Vergleich mit der Literatur ist im weiteren ein Abschnitt gewidmet. Zunächst soll aber die bisher erarbeitete Methodik dazu eingesetzt werden, eine weitere interessante Mehrketten-Größe zugänglich zu machen.

## 3.5 Diffusionskonstante in 1-Loop-Näherung

Wie am Beispiel der kohärenten Strukturfunktion sichtbar wird, kann bereits die Baumnäherung für einen beweglichen Hintergrund auf nichttriviale Ergebnisse

### 3 Störungsrechnung

führen. Wenn wir jedoch den Ehrgeiz an den Tag legen, einem Potenzgesetz nachspüren zu wollen, so müssen wir mindestens bis zur Ein-Schlaufen-Näherung vordringen.

Eine grundlegende Motivation für die Betrachtung des beweglichen Hintergrundes waren, wie erwähnt, bereits vorliegende Untersuchungen zum eingefrorenen Hintergrund [Mül99b, Mül99a]. Zu den wichtigsten Resultaten dieser Arbeiten gehörte ein Skalengesetz für die Konzentrations- und Kettenlängenabhängigkeit der Diffusionskonstante:  $D \sim c^{-0.45} n^{-1.45}$ , und naturgemäß wäre es reizvoll, zu überprüfen, ob ein ähnliches Skalenverhalten sich auch für die geänderten Prämissen auffinden läßt.

Wir betrachten nun also die Bewegung einer Kette der Länge  $N$ , die sich in einer Lösung aus Ketten mit Länge  $n$  bewege. Da wir uns auf das Langzeitverhalten beschränken wollen, spielt es keine Rolle, welches Segment wir verfolgen; wir können aus technischen Gründen getrost den Schwerpunkt wählen. Auszuwerten ist also zunächst

$$\mathcal{Z}_m[\mathbf{h}] = \overline{\langle e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{cm}(t) + i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_{cm}(0)} \rangle}, \quad (3.26)$$

d.h. im Ausgangsfunktional Gl. (2.48) ist

$$\mathbf{h}_{\hat{m}}(t) = \frac{1}{N} (\mathbf{q} \delta_{\tau,t} + \mathbf{q}' \delta_{-\tau,0}) \delta_{\hat{m},m} \quad (3.27)$$

zu setzen.

Nach Elimination der Dichteeinschübe kann (3.11) verwendet werden. Man liest ab, daß in erster Schlaufenordnung die Zahl der Ketten,  $M_n + 1$ , gleich der Zahl der Vertizes gesetzt werden muß. Zusammen mit dem Null-Loop-Beitrag ( $M_n = 0$ ,  $\nu = 0$ , s. Abb. 3.4) erhält man

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_m[\mathbf{h}] = & (2\pi)^d \delta^d(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \frac{c_{pN}^0}{M_N} e^{-q^2 \Gamma_{N0} t} \sum_{M_n=0}^{\infty} \frac{c_{pn}^0}{M_n!} \sum_{\nu=0}^{M_n} (\delta_{M_n,0} \delta_{\nu,0} + \delta_{M_n,\nu-1}) \\ & \sum_{\rho=0}^{\nu} \frac{1}{(\nu-\rho)! \rho!} \left(-\frac{u_0}{2}\right)^{\nu} \sum_{\{m\}} \sum_{\{k,k'\}} \int_p \int_0^t dt_1 \dots \int_0^t dt_{\rho} (-i\gamma_0)^{\rho} \\ & \prod_{\sigma \text{ dyn}}^{\rho} \left( -i \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}}{N} (\delta_{m,m_{\sigma}} - \delta_{m,m'_{\sigma}}) \Theta(t - t_{\sigma}) - p^2 \sum_{\mu \text{ dyn}} R_{k_{\sigma} m_{\sigma} k_{\mu} m_{\mu} k'_{\sigma} m'_{\sigma} k'_{\mu} m'_{\mu}} (t_{\mu} - t_{\sigma}) \right) \\ & \exp \left( -\mathbf{q} \cdot \mathbf{p} \Gamma_{N0} \sum_{\sigma} [(t - 2t_{\sigma}) (\delta_{m,m_{\sigma}} - \delta_{m,m'_{\sigma}})] \right) \\ & \exp \left( -\frac{p^2}{2} \sum_{\sigma, \mu} G_{k_{\sigma} m_{\sigma} k_{\mu} m_{\mu} k'_{\sigma} m'_{\sigma} k'_{\mu} m'_{\mu}} (t_{\sigma}, t_{\mu}) \right). \end{aligned} \quad (3.28)$$

Wiederum sind  $t_{\sigma}$ ,  $t_{\mu}$  gleich Null zu setzen, wenn sie statischen Wechselwirkungen zugeordnet sind.

Für die Diffusionskonstante  $\mathcal{D}$  müssen wir zunächst die Bewegung des Schwerpunktes aus  $\mathcal{Z}$  extrahieren,

$$R^2(t) = \overline{\langle (\mathbf{R}_{cm}(t) - \mathbf{R}_{cm}(0))^2 \rangle} = -\Delta_{\mathbf{q}}|_{\mathbf{q}=0} \mathcal{Z}_m[\mathbf{h}] . \quad (3.29)$$

Zusätzlich legen wir nur Wert auf das Langzeitverhalten und bilden

$$\mathcal{D} = \lim_{t \rightarrow \infty} \partial_t R^2(t) . \quad (3.30)$$

Der Vorfaktor  $2d$  aus der Anwendung des Laplaceoperators wird wie bei [Ebe96] im Gegensatz zu [DE86] in die Definition der Diffusionskonstante einbezogen.

Die Einschränkungen bringen eine erhebliche Vereinfachung mit sich: Ohne die Entwicklung nach dem Impuls hätten wir mit einer wesentlich komplizierten Struktur des Zeitintegrals zu kämpfen. Unsere Absicht ist es, möglichst einen geschlossenen Ausdruck für alle möglichen Wechselwirkungs-Anzahlen zu erhalten, d.h. wir müssen über alle  $\nu$  summieren. Dazu nutzen wir die im Umgang mit der Strukturfunktion in 0 Loop gewonnene Erfahrung: Jeder einzelne Strang dynamischer Vertizes ist in sich zeitgeordnet und besitzt Faltungsstruktur; mit Hilfe der Laplacetransformation können wir ihn aufsummieren. Im Prinzip könnten wir das Diagramm quasi an den Ansatzstellen der Vertizes aufschneiden und formal die Eins in Gestalt der Operation  $\mathcal{L}^{-1}\{\mathcal{L}\}$  einsetzen. Das Aufsummieren der Vertizes ist dann völlig unproblematisch, jedoch gestaltet sich die Auswertung der Inversen des geschlossenen, aufsummierten Laplaceausdrucks unter einem Zeitintegral überaus kompliziert und birgt analytische wie numerische Tücken.

Die Entwicklung nach dem Impuls und die Beschränkung auf das Langzeitverhalten, die zum Wegfall der äußeren Zeit führen, bringen den Ausdruck insgesamt auf die Gestalt eines Faltungsintegrals.

Wenden wir uns nun dem zu untersuchenden Störungsausdruck zu und werten ihn aus. Hierbei sind zwei Beitragstypen zu unterscheiden, die sich getrennt aufsummiert lassen:

- a)** Der Ausgangspunkt des Stranges der dynamischen Vertizes ist - gegebenenfalls über einen Strang statischer Vertizes - direkt mit der Testkette verbunden.
- b)** Es treten zwei Stränge dynamischer Vertizes auf, deren Ausgangspunkt dann nicht auf der Testkette liegen kann.

Physikalisch unterscheiden sich diese beiden Typen dadurch, daß das Ereignis, das letztendlich die Wechselwirkung der Testkettensegmente auslöst, im einen Falle der Kontakt zwischen der Testkette und einer Hintergrundkette ist, im anderen Falle ein Stoß zweier Hintergrundketten. (Da wir uns auf eine Schlaufenordnung beschränken, ist die Wechselwirkung einer Hintergrundkette mit sich selbst ausgeschlossen.)

### 3 Störungsrechnung

Die Abbildungen 3.6 und 3.7 stellen exemplarisch die beiden Diagrammtypen dar. Es ist zu beachten, daß ein Diagramm des Typs  $b$  wenigstens drei Ketten beinhalten muß und daß in jedem der beiden Äste zumindest ein dynamischer Vertex erforderlich ist.

Anhand dieser Abbildungen zeigen sich nochmals die Grenzen der Diagrammsprache: Wie bereits angesprochen, suggeriert die Art der Darstellung eine mögliche Eins-zu-Eins-Übertragung von Zeit- und Kettenordnung. Im Hinblick auf die Anordnung entlang der Kette gibt dies ein falsches Bild: Die Graphen stellen die fortlaufende Zeit in den Vordergrund, und ihnen kommt keine Aussagekraft betreffs der relativen Lage bestimmter Segmente zu.

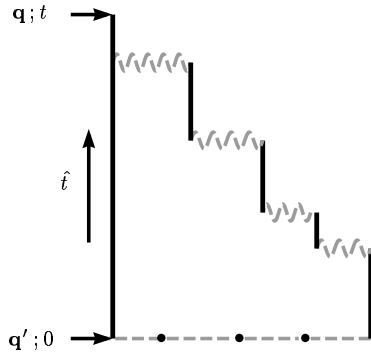


Abb. 3.6: Diagrammtyp a

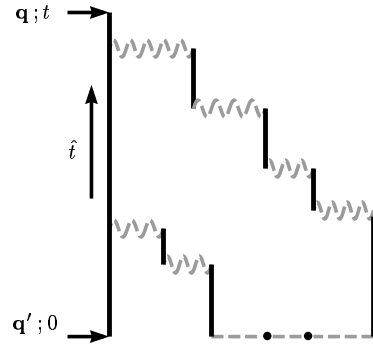


Abb. 3.7: Diagrammtyp b

Was jedoch die Ordnung der Ketten untereinander angeht, so erlaubt die Zeitordnung auf dem Niveau der 1-Loop-Näherung in der Tat eine Numerierung der Ketten im Einklang mit den Zeiten, die zu den anknüpfenden Vertizes gehören. Dabei ist in unserer Konvention die höchste Zahl dem Vertex zugeordnet, der die ursprüngliche Wechselwirkung vermittelt und damit als Schnittstelle zwischen den beiden Ästen fungiert. Von den wechselwirkenden Ketten gehen die beiden in sich zeitgeordneten Stränge aus, entlang derer die Ketten nach den anknüpfenden Vertizes bzw. Zeiten benannt werden können.

Nach Umschreiben von  $c_p^0$  auf  $c_p$  nach (3.10) wird der Langzeitlimes gebildet, wodurch alle Summanden mit statischen Anteilen entfallen. Mit der auf S. 26 eingeführten Definition  $\Gamma_{N0} = \frac{\gamma_0}{N}$  ergeben sich folgende Beiträge:

$$\begin{aligned} \mathcal{D} &= \mathcal{D}_a + \mathcal{D}_b \\ \mathcal{D}_a &= 2d\Gamma_{N0} - 2u_0\Gamma_{N0}^2 \int_p p^2 \sum_{\nu=1}^{\infty} (-u_0 c_{pn})^{\nu} \int_0^{\infty} dt_1 \dots dt_{\nu} \prod_{\sigma=1}^{\nu-1} \left( -S'_0(p^2, t_{\sigma}, n) \right) \\ &\quad \cdot \left[ 1 + 2 \sum_{\sigma=1}^{\nu} t_{\sigma} \frac{d}{dt_{\nu}} \right] S_0(p^2, \sum_{\sigma=1}^{\nu} t_{\sigma}, N) S_0(p^2, t_{\nu}, n) \end{aligned}$$

### 3.5 Diffusionskonstante in 1-Loop-Näherung

$$\begin{aligned}
\mathcal{D}_b &= -2u_0\Gamma_{N_0}^2 \int_p p^2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \sum_{\hat{\nu}=1}^{\infty} (-u_0 c_{pn})^{\nu+\hat{\nu}} \int_0^{\infty} dt_2 \dots dt_{\nu} d\hat{t}_1 \dots d\hat{t}_{\hat{\nu}} S_0(p^2, 0, n) \\
&\cdot \left[ S_0(p^2, \hat{t}_1, N) + 2\hat{t}_1 S'_0(p^2, \hat{t}_1, N) \right] \prod_{\sigma=2}^{\nu} (-S'_0(p^2, t_{\sigma}, n)) \prod_{\hat{\sigma}=2}^{\hat{\nu}} (-S'_0(p^2, \hat{t}_{\hat{\sigma}}, n)) \\
&S_0(p^2, \sum_{\sigma=2}^{\nu} t_{\sigma} - \sum_{\hat{\sigma}=1}^{\hat{\nu}} \hat{t}_{\hat{\sigma}}, n) .
\end{aligned} \tag{3.31}$$





## 4 Auswertung

### 4.1 $\tilde{\tilde{S}}_0$ und $\tilde{\tilde{L}}_0$ - Bausteine der Störungsrechnung

Bei der Berechnung statischer semidiluter Observabler erscheint immer wieder die statische wechselwirkungsfreie Strukturfunktion  $S_0(p^2, 0, n) = n^2 \mathcal{D}(p^2 l^2 n)$  mit der Debyefunktion (2.20) als unverzichtbares Element der Störungsrechnung, wie die statische Literatur [Sch99b] (oder auch die Berechnung der Dichte im vorliegenden Modell im Anhang A.2) zeigt. In Kapitel 3 erwies sich, daß im Falle zeitabhängiger Größen erwartungsgemäß das dynamische Äquivalent, die Rouse-Strukturfunktion, bzw. deren Laplacetransformierte ebenfalls eine solche Rolle übernimmt.

Bevor wir uns der Auswertung derjenigen Größen zuwenden, denen unser Hauptinteresse gilt, ist es daher durchaus keine Zeitverschwendung, zunächst diesen Hilfsgrößen etwas Aufmerksamkeit zukommen zu lassen. Rekapitulieren wir: Zu berechnen ist zunächst die Strukturfunktion im Rousemodell aus (3.16). In den Störungsreihen taucht neben der Funktion  $S_0$  selbst auch ihre Laplacetransformierte nach der Zeit auf.

$$L_0(p^2, \sigma, n) = \int_0^\infty d\sigma e^{-\sigma t} S_0(p^2, t, n) . \quad (4.1)$$

Zunächst wird auf die renormierte Zeit und ihre konjugierte Laplacevariable,

$$\tau = \frac{\pi^2 \Gamma_{n0}}{2 s_0} t \quad \text{und} \quad z = \frac{2 s_0}{\pi^2 \Gamma_{n0}} \sigma , \quad (4.2)$$

umgeschrieben. (Es sei daran erinnert, daß  $\tau$  ein Maß für die Diffusionslänge im Vergleich zur Knäuelgröße darstellt, vgl. auch die Anmerkung am Schluß von Abschnitt 2.3.) Außerdem bleibt noch der Impuls zu behandeln. Als von außen vorgegebene Observable ist er zwar nicht an eine systemimmanente Längenskala gebunden, doch ändern sich die Längenmaßstäbe, mit denen er verglichen wird, unter der Renormierungsgruppentransformation. Hier taucht der Impuls generischerweise in der Kombination  $p^2 s_0$  auf, die Knäuelgröße und Wellenvektor in Beziehung setzt, und wegen  $s_0 = n l^2 = n_R l_R^2 (1 + \mathcal{O}(1 \mathcal{L}))$  verwenden wir von nun an

$$Q = p^2 n l^2 = p^2 n_R l_R^2 (1 + \mathcal{O}(1 \mathcal{L})) \quad (4.3)$$

und schreiben

$$S_0(p^2, t, n) = n^2 \bar{S}_0(p^2, t) = n^2 \bar{S}_0 \left( p^2, \frac{2 s_0}{\pi^2 \Gamma_{n0}} \tau \right)$$

$$\equiv n^2 \tilde{S}_0(Q, \tau) \quad (4.4)$$

sowie

$$\begin{aligned} L_0(p^2, \sigma, n) &= n^2 \bar{L}_0(p^2, \sigma) = n^2 \frac{2s_0}{\pi^2 \Gamma_{n0}} \bar{L}_0\left(\frac{Q}{s_0}, \frac{\pi^2 \Gamma_{n0}}{2s_0} z\right) \\ &\equiv n^2 \frac{2s_0}{\pi^2 \Gamma_{n0}} \tilde{\bar{L}}_0(Q, z) . \end{aligned} \quad (4.5)$$

Dabei profitieren wir von der Tatsache, daß die Änderung der Kettenlänge um einen Faktor  $r$  sich offensichtlich durch die Argumente für Impuls und Zeit absorbieren läßt ((3.14), (2.63), (3.24)). Zur Vereinfachung der Notation führen wir daher das Kettenlängenverhältnis  $r = \frac{N}{n}$  ein und stellen die Testketten-Funktionen durch die korrespondierenden Hintergrundkettenfunktionen dar, so daß der Eintrag für die Kettenlänge in der Folge obsolet wird:

$$\begin{aligned} S_0(p^2, t, N) &= r^2 S_0(rp^2, t/r^2, n) \equiv r^2 n^2 \tilde{S}_0(rQ, \tau/r^2) , \\ L_0(p^2, \sigma, N) &= r^4 L_0(rp^2, r^2 \sigma, n) \equiv r^4 n^2 \frac{2s_0}{\pi^2 \Gamma_{n0}} \tilde{\bar{L}}_0(rQ, r^2 z) . \end{aligned} \quad (4.6)$$

Als Quotient zweier Variabler, die sich unter der RG-Trafo vollkommen gleich verhalten, bleibt  $r$  unverändert und ist damit ein Beispiel für eine RG-invariante Größe. An dieser Stelle wird  $\Gamma_{N0}$  nicht benötigt, das sich ohnehin als  $r^{-1} \Gamma_{n0}$  ausdrücken ließe, so daß jetzt die in Abschnitt 2.3 erwähnte Konvention  $\Gamma_0 = \Gamma_{n0}$  problemlos aufgegriffen werden kann.

### Rouse-Strukturfunktion

$\tilde{S}_0(Q, \tau)$  und  $\tilde{\bar{L}}_0(Q, z)$  gilt es also auszuwerten. Anstelle der jetzigen Formulierung,

$$\tilde{\bar{L}}_0(Q, z) = \int_0^\infty d\tau e^{-z\tau} \sum_{j,j'} \exp\left(-\frac{Q}{s_0} D_{jj'}(2s_0\tau/(\Gamma_0\pi^2))\right) , \quad (4.7)$$

bevorzugen wir jedoch für praktische Rechnungen den Limes der kontinuierlichen Kette, führen die relativen Segmentkoordinaten  $s = j/n$ ,  $s' = j'/n$  ein und setzen  $D_{jj'}(2s_0\tau/(\Gamma_0\pi^2)) = s_0 d(s, s', 2\tau/\pi^2)$ , so daß

$$\tilde{S}_0(Q, \tau) = \int_0^1 ds ds' e^{-Q d(s, s', 2\tau/\pi^2)} \quad \text{bzw.} \quad (4.8)$$

$$\tilde{\bar{L}}_0(Q, z) = \int_0^\infty d\tau e^{-z\tau} \tilde{S}_0(Q, \tau) \quad (4.9)$$

mit

$$\begin{aligned} d(s, s', \frac{2\tau}{\pi^2}) &= \frac{2}{\pi^2} \tau + s^2 + s'^2 - (s + s') + \frac{2}{3} \\ &\quad - \frac{4}{\pi^2} \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^2} \cos(\pi k s) \cos(\pi k s') e^{-k^2 \tau} \end{aligned} \quad (4.10)$$

auszuwerten sind. Der Modenparameter  $k$  in (4.10) geht über die Segmentanzahl, im Limes der kontinuierlichen Kette also bis Unendlich. Verschiedene Schreibweisen für  $d(s, s', \frac{2\tau}{\pi^2})$  und daraus folgende Näherungen für  $S_0$  und  $L_0$  in den diversen Parameterbereichen befinden sich auch im Anhang A.3. Wie sich dort oder auch im folgenden Abschnitt leicht feststellen läßt, ist die Forderung  $L_0(z) \rightarrow 0$  für  $z \rightarrow \infty$  erfüllt.

Lediglich den einfachen Grenzfällen der Lang- und der (Ultra-)Kurzzeitnäherung sollen hier schon ein paar Zeilen eingeräumt werden. Ihre hauptsächliche Relevanz liegt in qualitativen Abschätzungen. Weil in diesen Bereichen Impuls und Zeit in gemeinsamen Skalenvariablen auftreten, sind dies die Domänen eventueller Potenzgesetze. Die Gültigkeitsbereiche der Näherungen hängen stets auch vom Impuls und ggf. von der Laplacevariablen bzw. Frequenz ab; kurze Zeiten (korrespondierend mit kleinen Skalen) gehen dabei einher mit großen Impuls- und Laplacevariablen.

### Langzeitbereich

Welche Zeiten  $t$  sind als groß anzusehen? Sicherlich solche, die groß gegenüber den intrinsischen Zeiten der Kette sind. Wie (4.10) und (4.2) zeigen, sind diese Relaxationszeiten durch  $t_k = \frac{2n^2 l^2}{k^2 \pi^2 \gamma_0}$  gegeben;  $t_1$ , die Rousezeit der Kette, gibt an, wie lang eine Kette braucht, um ihren Knäuelradius zurückzulegen.  $t = t_1$  impliziert  $\tau = 1$  (vgl. (2.64)).

Für eine simple, aber brauchbare Abschätzung des Langzeitverhaltens werden die exponentiell mit  $\tau$  abfallenden Terme in (4.10) vernachlässigt, was auf

$$\tilde{S}_0(Q, \tau) = \mathcal{F}^2(\sqrt{Q}/2) \exp\left(-\frac{2}{\pi^2} Q \tau\right), \quad (4.11)$$

$$\mathcal{F}(y) = \frac{\sqrt{\pi}}{2y} \operatorname{erf}(y) e^{-y^2/3}$$

führt.

### Kurzzeitbereich

Während (4.10) wegen des exponentiellen Abfalls für große Zeiten schnell konvergiert, wird im Falle kleiner Zeiten  $\tau \ll 1$  eine Poissontransformation zwischengeschaltet, um auf die Schreibweise

$$d\left(s, s', \frac{2}{\pi^2} \tau\right) = |s - s'| + \frac{2}{\pi} \sqrt{\tau} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left( g\left(\frac{\pi s - s' + 2m}{2\sqrt{\tau}}\right) + g\left(\frac{\pi s + s' + 2m}{2\sqrt{\tau}}\right) \right). \quad (4.12)$$

zu kommen, in der die Funktion

$$g(y) = \frac{e^{-y^2}}{\sqrt{\pi}} + y \operatorname{erfc}(y) \quad (4.13)$$

auftaucht (siehe auch (A.24) - (A.29)). Weil  $g(y)$  für große Argumente mit  $e^{-y^2}$  abfällt, reichen bei  $\tau \ll 1$  schon diejenigen Beiträge mit  $m \in \{-1, 0, 1\}$ , in denen

## 4 Auswertung

der Zähler des Arguments von  $g$  verschwinden kann, für eine sinnvolle Näherung aus.

Im speziellen Fall, daß mit der Zeit auch das Produkt aus Zeit und Impuls klein bleibt, kann zusätzlich entwickelt werden, und man findet

$$\tilde{S}_0(Q, \tau) = \mathcal{D}(Q) - \frac{2}{\pi^2} Q \tau + \mathcal{O}(Q \sqrt{\tau} e^{-\alpha/\sqrt{\tau}}, \tau^{3/2}) \quad (\alpha > 0). \quad (4.14)$$

Die einfachste Kurzzeitznäherung im Falle großer  $Q$ ,

$$\tilde{S}_0(Q, \tau) = \frac{4\sqrt{\tau}}{\pi} \int_0^\infty dy \exp\left(-\frac{2Q\sqrt{\tau}}{\pi}(y + g(y))\right), \quad (4.15)$$

legt eine unendlich lange Kette zugrunde und wurde bereits von de Gennes [Gen67] benutzt. Unsere Funktion  $g(y)$  hängt mit der dort eingeführten gleichnamigen Funktion - hier mit  $g_{dG}(y)$  bezeichnet - eng zusammen:  $g_{dG}(y) = \sqrt{\pi}g(\sqrt{y})$ . Es erweist sich als sinnvoll, der verwandten Funktion

$$f(y) = y + g(y) \quad (4.16)$$

einen eigenen Namen zuzuweisen. Man begegnet ihr beispielsweise bei Taylorentwicklungen im Kurzzeitlimes, in deren Koeffizienten Integrale der Gestalt

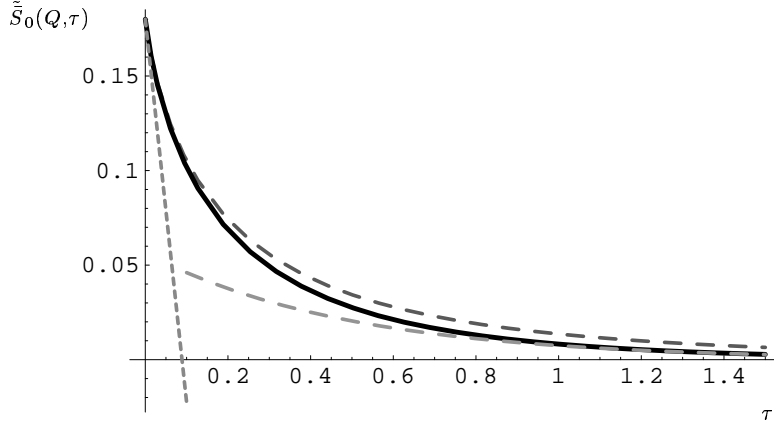
$$I_\nu = \int_0^\infty dy \operatorname{erfc}(y) f(y)^\nu \quad (4.17)$$

auftauchen. Einen elementaren Ausdruck für die Kurzzeitznäherung finden wir nur unter der Voraussetzung  $\tau \ll 1$  mit der Skalenvariablen  $Q\sqrt{\tau} \gg 1$ :

$$\tilde{S}_0(Q, \tau) = \left(\frac{2\sqrt{\pi\tau}}{Q}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{2}{\pi^{3/2}}Q\sqrt{\tau}\right) \left(1 + \mathcal{O}\left((Q\sqrt{\tau})^{-3}\right)\right). \quad (4.18)$$

Abb. 4.1 zeigt  $\tilde{S}_0(Q, \tau)$  für  $Q = 10$ . Die durchgezogene Kurve ist das numerische Ergebnis, die gestrichelte Kurve oberhalb und unterhalb geben das Kurzzeitverhalten aus Gl. (4.15) bzw. den Langzeitlimes aus Gl. (4.11) wieder. Erwartungsgemäß liefert die lineare Näherung (4.14), durch die hellere Kurve angedeutet, nur für vergleichsweise kleine Zeiten eine brauchbare Näherung.

Die weitere numerische Auswertung zeigt, daß bei kleineren Impulsen die Langzeitznäherung (4.11) auch für kürzere Zeiten verwendet werden darf. Sie stellt insgesamt ein ziemlich robustes Arbeitspferd auch für analytische Betrachtungen dar, das aber relativ wenig Aufmerksamkeit empfangen zu haben scheint. Zu nennen wäre jedoch die numerisch bestätigte Näherung in [MY00], die dem Grenzfall von (4.11) für  $Q \ll 1$  sehr ähnlich ist.


 Abb. 4.1:  $\tilde{\tilde{S}}_0(Q, \tau)$ ,  $Q = 10$ 

### Laplacetransformierte

Naturgemäß werden beim Übergang zur Laplacetransformierten die Näherungen etwas diffiziler, da über das halbbunendliche Zeitintervall integriert wird. Man kann sich jedoch die durch die Numerik gestützte Überlegung zunutze machen, daß bei großen/kleinen Impuls- und Laplacevariablen das Integral vom Bereich kleiner/großer Zeiten dominiert wird, was vor allem bei analytischen Betrachtungen zupaß kommt.

Qualitativ kann man folgendermaßen argumentieren: Die Funktion  $d$  steigt mit  $\tau$  monoton an, und bei großen Impulsen kann der Integrand nur für wirklich kleine Zeiten nennenswerte Beiträge liefern. Im Falle kleiner Impulse hingegen ist der relevante Zeitbereich größer, und in einem großen Teil dieses Bereiches stellt die Langzeitnäherung eine sinnvolle Approximation dar.

In der Tat stimmt für nicht zu große  $Q$  die Näherung

$$\tilde{\tilde{L}}_0(Q, z) \approx \frac{\mathcal{F}^2(\sqrt{Q}/2)}{\left(z + \frac{2}{\pi^2}Q\right)}, \quad (4.19)$$

der (4.11) zugrundeliegt, verhältnismäßig gut mit dem numerischen Ergebnis überein. Weil sie zwar impliziert, daß der Langzeitbereich den Hauptanteil zum Integral beisteuert, aber keine Entwicklung nach  $Q$  beinhaltet, kann sie selbst für  $Q \approx 1$  noch sinnvoll verwendet werden.

Im entgegengesetzten Grenzfall großer  $Q$  wird die Kurzzeitnäherung (4.15) als Ausgangspunkt genommen. In der Laplacetransformierten,

$$\tilde{\tilde{L}}_0(rQ, r^2z) = \frac{4}{\pi r^3 z^{3/2}} \mathcal{H}\left(\frac{Q}{\pi\sqrt{z}}\right), \quad (4.20)$$

tauchen Impuls- und Laplacevariable in der Skalenfunktion

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(t) &= \int_0^\infty dy k(t f(y)) \\ &= \frac{1}{2t} - \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{t}{\sqrt{\pi}}\right) \exp\left(\frac{t^2}{\pi}\right) + \int_0^\infty dy \operatorname{erfc}(y) k(t f(y))\end{aligned}\quad (4.21)$$

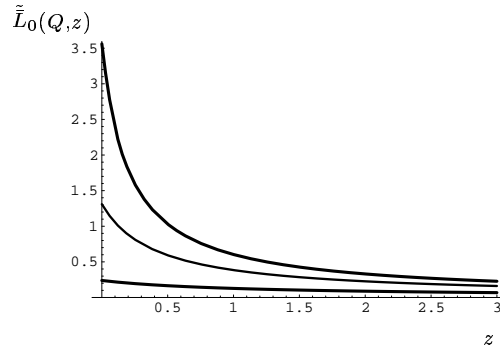


Abb. 4.2:  $\tilde{L}_0(Q, z)$ ,  $Q = 1, 2, 5$

mit

$$k(z) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (1+2z^2) e^{z^2} \operatorname{erfc}(z) - z \quad (4.22)$$

auf.

In Abb. 4.2 ist  $\tilde{L}_0(Q, z)$  für Impulse mit  $Q = 1, 2$  und  $5$  (von oben nach unten) gegen die Laplacevariable aufgetragen.

## Fouriertransformierte

Bislang implizierte die Notation die reelle Laplacetransformation. Wie auf S. 37 erwähnt, wird für die Rücktransformation und für die Betrachtung der Fouriertransformierten auch ein komplexes bzw. rein imaginäres Argument  $z$  benötigt. In diesem und dem folgenden Abschnitt verwenden wir für die konjugierte Variable, die an dieser Stelle als Frequenz oder auch Energie aufgefaßt werden kann, deswegen die suggestivere Bezeichnung  $\omega$  und schreiben

$$\tilde{L}_0(Q, \pm i\omega) = \int_0^\infty d\tau e^{\mp i\omega\tau} \tilde{S}_0(Q, \tau) = L_R(Q, \omega) \pm iL_I(Q, \omega). \quad (4.23)$$

Bei dieser Konvention ist der Imaginärteil mit einem zusätzlichen Minuszeichen behaftet.

Daß überhaupt ein Imaginärteil existiert, liegt an der Beschränkung der monoton abfallenden Strukturfunktion auf das halbumendliche Intervall. De Gennes und Jannink umgingen dieses Hindernis offensichtlich durch Spiegelung des Integranden an der  $t = 0$ -Achse, so daß ihre Fouriertransformierte keinen Imaginärteil aufweist und bis auf einen Faktor mit unserem  $L_R$  gleichzusetzen ist [Gen67, JG68].

Um die Konvergenz des Integrals zu verbessern, setzen wir den Integranden - je nach dem Vorzeichen von  $\omega$  - analytisch fort: Wir substituieren auf die komplexe Variable  $t = \tau e^{\pm i\varphi}$  mit  $\varphi \in ]0, \phi/2[$  und drehen anschließend den Integrationsweg wieder auf die reelle Achse zurück. Innerhalb des zulässigen Winkelintervalls muß das Ergebnis unabhängig von  $\varphi$  sein. Diese Forderung gibt uns für die numerische Auswertung einen Parameter zur Fehlerkontrolle in die Hand. In der Tat belegt

die Numerik, daß  $\varphi$ , sofern es nur hinreichend groß für eine sinnvolle Konvergenzverbesserung gewählt wird, variiert werden kann, ohne die Resultate nennenswert zu beeinflussen. Die numerischen Berechnungen wurden in der Regel mit der Wahl  $\varphi = \pi/6$  durchgeführt.

Wie an Gl. (4.10) ersichtlich, zerfällt  $d(s, s', 2\pi^{-2}t e^{\pm i\varphi})$  problemlos in seine Real- und Imaginärteile. Wir definieren also

$$d\left(s, s, \frac{2}{\pi^2}te^{\pm i\varphi}\right) = d_R\left(s, s', \frac{2}{\pi^2}t, \varphi\right) \pm id_I\left(s, s', \frac{2}{\pi^2}t, \varphi\right), \quad (4.24)$$

wobei wir benutzt haben, daß  $d_I$  eine ungerade Funktion in  $\varphi$  ist, und erhalten als auszuwertenden Ausdruck

$$\begin{aligned} \tilde{\tilde{L}}_0(Q, \pm i\omega) &= \int_0^\infty dt e^{-\omega t \sin \varphi} \int_0^1 ds ds' e^{-Qd_R(s, s', 2t/\pi^2, \varphi)} \cdot \\ &\left\{ \cos\left(\varphi + \omega t \cos \varphi - Qd_I(s, s', \frac{2t}{\pi^2}, \varphi)\right) \mp i \sin\left(\varphi + \omega t \cos \varphi - Qd_I(s, s', \frac{2t}{\pi^2}, \varphi)\right) \right\}. \end{aligned} \quad (4.25)$$

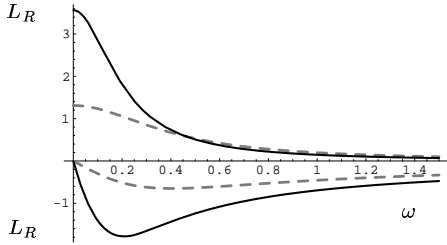


Abb. 4.3:  $L_R(Q, \omega)$  und  $L_I(Q, \omega)$ ,  
 $Q = 1, 2$

In Abb. 4.3 sind  $L_R$  und  $L_I$  für die Impulswerte  $Q = 1$  (durchgezogene Linien) und  $Q = 2$  (gestrichelte Kurven) exemplarisch aufgeführt.  $L_I$  liegt, wie erwähnt, bei der gewählten Definition unterhalb der Abszisse. Die Kurven weisen strukturelle Ähnlichkeit mit Abb. 4 in [JG68] auf, die im Prinzip zu  $L_I$  und  $L_R$  analoge Größen auf Grundlage des Kurzzeitlimites wiedergibt.

Wir stellen wiederum die Näherungen in den beiden Grenzfällen vor und überprüfen ihre Gültigkeit anhand der Halbwertsfrequenz  $\omega_{1/2}$ , die ein Maß für die Verbreiterung und Abflachung der Kurven mit wachsendem Impuls liefert.

### Kleine Impulse

Darf man die Langzeitnäherung zugrundelegen - was über  $\tau \geq 1$  wiederum  $Q \leq \mathcal{O}(1)$  verlangt - gilt wiederum eine mit (4.11) und (4.19) gewonnene Beziehung,

$$\begin{aligned} L_R(Q, \omega) &\approx \mathcal{F}^2(\sqrt{Q}/2) \frac{\frac{2Q}{\pi^2}}{\left(\frac{2Q}{\pi^2}\right)^2 + \omega^2}, \quad L_I(Q, \omega) \approx -\mathcal{F}^2(\sqrt{Q}/2) \frac{\omega}{\left(\frac{2Q}{\pi^2}\right)^2 + \omega^2}, \\ L(Q, \omega) &\equiv \sqrt{L_R(Q, \omega)^2 + L_I(Q, \omega)^2} \approx \frac{\mathcal{F}^2(\sqrt{Q}/2)}{\left(\frac{2Q}{\pi^2}\right)^2 + \omega^2}, \end{aligned} \quad (4.26)$$

der man für  $L_R$  und  $L$  das Skalen der Halbwertsbreite mit  $Q = p^2 s_0$  ansieht: Offenbar gilt  $\omega_{1/2} = \frac{2}{\pi^2} Q$ . Dieser Zusammenhang  $\omega_{1/2} \sim p^2$  wurde bereits vor längerer

Zeit [AG76, Gen76a] für das Rouse-Modell vorhergesagt.

### Große Impulse

Im Falle sehr großer Impulse  $Q \gg 1$ , bei denen Kettenendeffekte vernachlässigbar sind, stellen wir mit Hilfe einer komplexen Variante von (4.15) bzw. (4.20) fest, daß Impuls und Frequenz gemeinsam skalieren,

$$L_{R/I}(Q, \omega) = \frac{1}{\omega^{3/2}} \mathcal{L}_{R/I} \left( \frac{Q}{\sqrt{\omega}} \right), \quad (4.27)$$

und setzen  $\omega_{1/2} = \alpha Q^2$  an.  $\alpha$  kann über die Definition der Halbwertsfrequenz,  $L_R(Q, \omega_{1/2}) \stackrel{!}{=} \frac{1}{2} L_R(Q, \omega = 0)$ , numerisch ermittelt werden.

Um den Nullfrequenzlimes zu bilden, bedienen wir uns einer weiteren Näherung von  $\mathcal{L}_R(y)$  für große Argumente (s. Gl. (A.69)),

$$\mathcal{L}_R(y) \rightarrow \frac{\pi^3}{y^3} \left( 1 + \frac{2}{\pi} I_{-3} \right), \quad y \gg 1, \quad (4.28)$$

in der das Integral  $I_\nu$  aus (4.17) auftaucht. Hiermit stimmt  $L_R(Q, 0)$  beispielsweise für  $Q \approx 100$  bis auf ca. 3% mit dem numerischen Ergebnis überein. Weil kleine Frequenzen mit großen Zeiten korrespondieren, mag es zunächst kontraintuitiv erscheinen, eine auf der Ultrakurzzeitnäherung basierende Näherung selbst im Nullfrequenzlimes zu verwenden. Daß dies funktioniert, wie die Numerik belegt, liegt an den nichtvertauschenden Limiten: Der Impuls legt zunächst die Auflösung und hierüber auch die relevanten Zeitskalen fest. Weil für  $Q \gg 1$  die Kettenenden ins Unendliche verschoben sind, bleiben nur die Relaxationszeiten des aufgelösten Kettenstückes bis hin zur Rousezeit des Abschnitts - nicht aber der gesamten Kette - als Maßstab übrig. Die Limiten  $\tau \rightarrow \infty$  bzw.  $\omega \rightarrow 0$  werden mit dieser Vorgabe gebildet.

Insgesamt führt der Ansatz auf die Forderung

$$\mathcal{L}_R \left( \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \right) \stackrel{!}{=} \frac{\pi^3}{2} \left( 1 + \frac{2}{\pi} I_{-3} \right) \alpha^{3/2}, \quad (4.29)$$

die mit  $I_{-3} = 2.01621$  aus (A.70) den Wert  $\alpha = 0.01914$  ergibt.

Unter Berücksichtigung von (4.3),  $Q \sim p^2$ , ergibt sich für die Halbwertsbreite also ein Gesetz  $\omega_{1/2} \sim p^4$ . Dieses  $p^4$ -Regime wurde schon von de Gennes [Gen67] beschrieben und von Akcasu und Gurol experimentell bestätigt [AG76]. Später gab de Gennes [Gen76a] mit Hilfe von Skalenargumenten den Zusammenhang  $\omega_{1/2} \sim p^{2+\frac{1}{\nu}}$  an, der für eine wechselwirkende Einzelkette gelten soll. Weil für die Strukturfunktion in Baumnäherung nur die wechselwirkungsfreien Einzelkettengrößen benötigt werden und deswegen im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Ein-Loop-Terme nicht berechnet wurden, kann diese Aussage an dieser Stelle nicht verifiziert werden. Natürlich reduziert sie sich im wechselwirkungsfreien Fall auf  $\omega_{1/2} \sim p^4$ . Im



Rahmen der Meßgenauigkeit werden diese Aussagen sicher nur schwerlich zu trennen sein.

(De Gennes' Prämisse kleiner Impulse und Zeiten in [Gen67] ist im historischen Kontext zu verstehen. Die tatsächlich eingehenden Voraussetzungen stellen lediglich sicher, daß Effekte der Mikrostruktur irrelevant bleiben. Weil am Anfang der zugehörigen Rechnung der Limes einer unendlich langen Kette vollzogen, mithin die Zeitskala für die Kettenbewegung um eine Knäuelgröße ins Unendliche verschoben wird, handelt es sich in unserer Sprachregelung um eine effektive Kurzzeitznäherung. Auch Akcasu und Gurol [AG76] führen zusätzlich eine Kategorie großer Impulse auf, die bereits Mikrostruktureffekte messen, und finden dort wiederum  $\omega_{1/2} \sim p^2$  vor. Dieser Bereich geht jedoch über die Aussagekraft unseres Modelles hinaus; schließlich ist bereits unsere unrenormierte Segmentlänge  $l$  ein mesoskopischer Parameter und sagt nicht mehr viel über den Aufbau des Moleküls auf der Ebene des Monomers aus.)

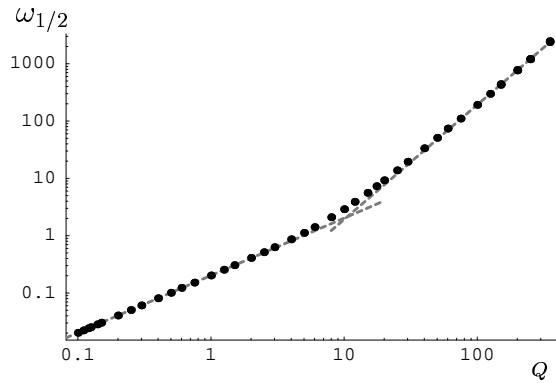


Abb. 4.4: Halbwertsbreite  $\omega_{1/2}$  in Abhängigkeit von  $Q$

Abb. 4.4 zeigt die numerisch berechnete Halbwertsbreite  $\omega_{1/2}$  als Funktion von  $Q$  (Punkte) mit den beiden Potenzgesetzen  $\omega_{1/2} = \frac{2}{\pi^2} Q$  und  $\omega_{1/2} = 0.01914 Q^2$  (gestrichelt) in doppeltlogarithmischer Auftragung; die Abbildung enthält keinerlei Fitparameter. Sie bestätigt deutlich die Existenz der beiden Potenzgesetze und liefert wertvolle Anhaltspunkte für die Geltungsbereiche der Näherungen. Nach (4.3) gilt  $Q = p^2 s_0 \approx p^2 R_g^2$ ; der bemerkenswert klar umrissene Übergang zwischen den Regimes vollzieht sich also, wenn Strukturen knapp unterhalb der Knäuelgröße aufgelöst werden können und Endeffekte noch nicht vernachlässigt werden dürfen.

## 4.2 Auswertung der Strukturfunktion in Treenäherung

Bevor wir die numerische Auswertung und den Vergleich mit der Literatur [Gen67] angehen, mag es angebracht sein, das noch unrenormierte Ergebnis aus Gl. (3.25)

auf Konsistenz mit den Erwartungen zu testen. Ohne große Anstrengungen können wir (3.25) die Grenzwerte von  $S(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; t)$  für den Fall  $t \rightarrow \infty$  und den statischen Fall,  $t = 0$ , entnehmen [Doe89]: Wenn  $L(\sigma)$  die Laplacetransformierte von  $S(t)$  ist und die Grenzwerte  $\lim_{t \rightarrow \infty} S(t)$ ,  $\lim_{t \rightarrow 0} S(t)$  existieren, so gilt

$$\lim_{t \rightarrow 0} S(t) = \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \sigma L(\sigma) \quad \text{und} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} S(t) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \sigma L(\sigma) . \quad (4.30)$$

Da es sich bei den vorkommenden Elementen und Gesamtausdrücken sowohl im Frequenz- als auch im Zeitraum um Observable handelt, in deren Wohlverhalten man ein gewisses Vertrauen setzen kann, darf davon ausgegangen werden, daß die Bedingungen erfüllt sind. Für den Fall  $t \rightarrow \infty$  erwarten wir eine schnelle Abnahme der Strukturfunktion zum asymptotischen Wert Null. Die Rouse-Strukturfunktion erfüllt dies bekanntlich,  $S_0(p^2, t)$  fällt für  $p \neq 0$  im Langzeitlimites exponentiell ab.  $\sigma \rightarrow 0$  bedeutet, daß  $L_0(p^2, \sigma)$  einfach zum Zeitintegral über diese Rouse-Strukturfunktion wird. Dieses Integral existiert jedenfalls für jedes  $\sigma$  mit  $\Re\{\sigma\} \geq 0$ , und  $\sigma L_0(p^2, \sigma) \rightarrow 0$  mit  $\sigma \rightarrow 0$ , d.h. der Nenner von (3.25) wird statisch, und die gesamte Strukturfunktion in 0 Loop fällt für  $t \rightarrow \infty$  auf Null ab.

Umgekehrt bedeutet  $\sigma \rightarrow \infty$ , daß der  $\sigma$ -abhängige Anteil des Nenners zu Eins wird, so daß  $L(\sigma)$  verschwindet bzw. nach Multiplikation mit  $\sigma$  gemäß (4.30) das statische Ergebnis [Sch99b] reproduziert wird:

$$S(t = 0, p^2 s_0, \bar{S}) = \frac{n^2 \mathcal{D}(p^2 s_0)}{1 + \bar{S} \mathcal{D}(p^2 s_0)} .$$

Dieser Plausibilitätsbetrachtung für die Limiten schließt sich eine etwas eingehendere Untersuchung des mit (4.4) und (4.5) umgeschriebenen und renormierten Ausdrucks an. Während man sich vor überzogenen Erwartungen an die Genauigkeit der Tree-Näherung hüten sollte, ist es sicherlich statthaft, sich aufschlußreiche Anhaltspunkte dafür zu erhoffen, wie die Parameter Impuls, Zeit und Überlapp in die Strukturfunktion eingehen. Die verfügbare theoretische Literatur bewegt sich nach meinem Kenntnisstand auf dem Niveau der RPA-Näherung und ist damit vergleichbar mit der Baumnäherung. Während die Autoren dieser meist schon länger zurückliegenden Arbeiten sich in der Regel auf die Betrachtung der Limiten beschränken mußten, haben wir die Strukturfunktion im Rahmen der Näherung zumindest numerisch in der Hand und können die Gültigkeit der auf der Basis analytischer Abschätzung getroffenen Voraussagen kontrollieren.

### 4.2.1 Auswertung im Zeitraum

Wir nutzen die diskrete Vorschrift für das Dirac-Delta (3.3) und teilen durch  $c_{pn}$ , um die normierte Skalenfunktion  $\tilde{S}$  mit  $S = cn\tilde{S}$  herauszupräparieren:

$$\tilde{S}(Q, \tau, \bar{S}) = \frac{1}{(1 + \bar{S} \mathcal{D}(Q))} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{dz}{2\pi i} \frac{e^{z\tau} \tilde{L}_0(Q, z)}{(1 + \bar{S} [\mathcal{D}(Q) - z\tilde{L}_0(Q, z)])} . \quad (4.31)$$

Die zusätzliche Tilde steht wieder für die Ersetzung  $t \rightarrow \tau$ ,  $p^2 \rightarrow Q$ . Analytisch exakt ist nicht sehr viel auszurichten, weil wir es, wie der letzte Abschnitt zeigte, nicht mit geschlossen darstellbaren Funktionen zu tun haben. Doch lassen sich die bewährten Näherungen nutzen, um Informationen zu extrahieren.

### Kleine $\tau$

Im Falle kleiner Zeiten  $\tau \ll 1$  empfiehlt es sich, direkt von der nicht aufsummierten Form (3.20) auszugehen, da im betrachteten Bereich jedes Zeitintegral eine Potenz von  $\tau$  liefert. Nach Renormierung und Umschreiben auf die aktuelle Notation werden die statischen Beiträge aufsummiert. Für die dynamischen  $\tilde{S}_0(Q, \tau)$  wird die Näherung aus Gl. (4.14) eingesetzt, die selbst  $Q\tau \ll 1$  erfordert, und in  $\tau$  entwickelt. Letztendlich erhält man

$$\tilde{S}(Q, \tau, \bar{S}) = \frac{\mathcal{D}(Q)}{1 + \mathcal{SD}(Q)} - \frac{2Q}{\pi^2} \tau + \mathcal{O}(\tau^{3/2}, \bar{S}\tau^{3/2}, \bar{S}Q^2\tau^2). \quad (4.32)$$

### Große $\tau$

Für eine Abschätzung der kollektiven Diffusionskonstanten sind genau wie im Falle der Tracer-Diffusionskonstanten nach (3.29), (3.30) die Limiten  $Q \rightarrow 0$ ,  $\tau \rightarrow \infty$  erforderlich. Deswegen setzen wir die nach  $Q$  entwickelte Langzeitnäherung aus Gl. (4.19), also  $\tilde{L}_0(Q, z) = \frac{1-Q}{z+\frac{2Q}{\pi^2}} + \mathcal{O}(Q^{3/2})$ , in (4.31) ein. Der entstehende Ausdruck kann mit dem Residuensatz ausgewertet werden und liefert

$$\tilde{S}(Q, \tau, \bar{S}) = \frac{1}{1 + \bar{S}} \exp\left(-\frac{2Q}{\pi^2} (1 + \bar{S}) \tau\right). \quad (4.33)$$

Die kollektive Diffusionskonstante läßt sich einfach ablesen oder formal gemäß (3.29) und (3.30) nach Ableiten und Grenzwertbildung entnehmen. Dies führt uns auf die von de Gennes und Jannink [JG68] für vergleichbare Voraussetzungen angegebene kollektive Diffusionskonstante

$$\mathcal{D}_c = 2d\Gamma_0(1 + \bar{S}). \quad (4.34)$$

Sie ist in semidiluten Lösungen größer als in verdünnten, weil - so die gängige Begründung [DE86] - die rücktreibende Kraft für Konzentrationsfluktuationen mit der Konzentration zunimmt. Hier sagt die Skalentheorie  $D_c \sim c^{\nu/(3\nu-1)} \sim c^{0.77}$  voraus [Gen79]; die Konzentrationsabhängigkeit ist experimentell belegt, wobei die Exponenten zwischen 0.5 und 0.75 schwanken [DE86], was durch Effekte endlicher Kettenlänge erklärt wird [ERHL82]. Die Beschränkung auf die Baumnäherung untersagt uns leider, dem nachzugehen.

Interessiert uns anstelle der kollektiven Diffusionskonstanten eine quantitative Abschätzung für  $\tilde{S}(Q, \tau, \bar{S})$  für  $Q \leq 1$  und  $\tau \geq 1$ , wiederholen wir die Rücktransformation mit dem unverändert belassenen Ausdruck (4.19) aus der Langzeitnäherung

#### 4 Auswertung

und erhalten

$$\tilde{S}(Q, \tau, \bar{S}) = \frac{\mathcal{F}(\sqrt{Q}/2)^2}{(1 + \bar{S}\mathcal{D}(Q)) (1 + \bar{S} (\mathcal{D}(Q) - \mathcal{F}(\sqrt{Q}/2)^2))} \exp \left( -\frac{2}{\pi^2} \frac{1 + \bar{S}\mathcal{D}(Q)}{1 + \bar{S} (\mathcal{D}(Q) - \mathcal{F}(\sqrt{Q}/2)^2)} Q \tau \right). \quad (4.35)$$

Im Limes  $Q \rightarrow 0$  läßt sich diesem Ausdruck erwartungsgemäß wieder die Diffusionskonstante (4.34) entnehmen.

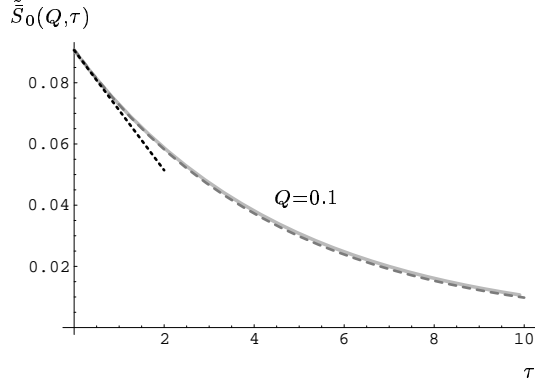


Abb. 4.5 zeigt  $\tilde{S}_0(Q, \tau, \bar{S})$  für  $Q = 0.1$  und  $\bar{S} = 10$ . Die durchgezogene graue Kurve gibt die Numerik wieder, die langgestrichelte dunklere Kurve ist der Langzeitlimes aus (4.33) und stellt offensichtlich eine gute Näherung dar. Zum Vergleich ist auch die Kurzzeitnäherung (4.32) als schwarze punktierte Gerade mit eingezeichnet.

Abb. 4.5:  $\tilde{S}_0(Q, \tau, \bar{S})$  für  $Q = 0.1$  und  $\bar{S} = 10$

In Abb. 4.6 ist  $\tilde{S}_0(Q, \tau, \bar{S})$  für  $Q = 1$  und den gleichen Überlapp  $\bar{S} = 10$  aufgetragen (durchgezogene graue Kurve). Die Abweichung zu (4.33), wieder als langgestrichelte dunklere Kurve, ist deutlich erkennbar. Eine wesentlich bessere Näherung liefert (4.35) (schwarze Kurve mit kürzerer Strichlänge).

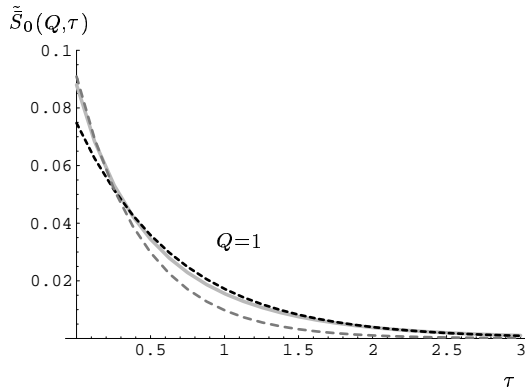


Abb. 4.6:  $\tilde{S}_0(Q, \tau, \bar{S})$  für  $Q = 1$ ,  $\bar{S} = 10$

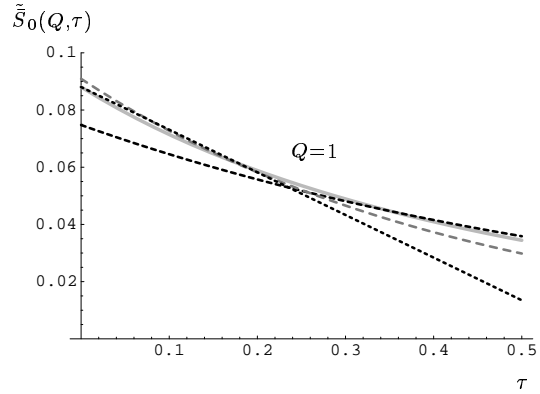


Abb. 4.7: Wie Abb. 4.6, kleinere Zeiten

Daneben sind in Abb. 4.7 die gleichen Kurven noch einmal für kürzere Zeiten wiedergegeben, dabei ist auch der Kurzzeitlimes (4.32), wiederum als schwarzer

punktierter Graph, mit aufgeführt. Für kleineren Überlapp bleibt (4.35) übrigens auch bei relativ kurzen Zeiten eine überraschend gute Näherung; bei  $\bar{S} = 1$  ist die Kurve bei Auftragung analog zu (4.6) praktisch nicht von der Numerik zu unterscheiden.

### Anfängliche Diffusionskonstante

In experimentellen Arbeiten wird gelegentlich auf eine „anfängliche Diffusionskonstante“ Bezug genommen. Sie ist definiert über

$$\mathcal{D}_I(p^2) = -\frac{d}{dt}\bigg|_{t=0} \ln S(s_0 p^2, \Gamma_0 t/s_0) \quad (4.36)$$

[DE86] und ergibt sich bei uns zu

$$\mathcal{D}_I(p^2) = \frac{p^2 \Gamma_0 (1 + \bar{S} \mathcal{D}(p^2 s_0))}{\mathcal{D}(p^2 s_0)}. \quad (4.37)$$

Im Falle  $\mathbf{p} \rightarrow 0$  reproduziert dies wegen  $\mathcal{D}(Q) \xrightarrow{Q \rightarrow 0} 1$  gerade die kollektive Diffusionskonstante, d.h. das Langzeitverhalten, in Übereinstimmung mit einer RPA-Rechnung von Akcasu et al. [ABB86] für zeitlich kurzreichweitig korrelierte Modelle. Für große Impulse ( $p\xi_E \gg 1$ ) hingegen findet man bei endlichem Überlapp wegen der Asymptotik der Debye-Funktion das in [DE86] beschriebene  $p^4$ -Verhalten der Rouse-Strukturfunktion wieder.

### Numerische Auswertung

Die numerische Auswertung erfolgt über den Ausdruck

$$\begin{aligned} \tilde{S}(Q, \tau, \bar{S}) &= \int_0^\infty \frac{dz}{\pi} \frac{\cos z\tau L_R(Q, z) - \sin z\tau L_I(Q, z)}{\mathcal{N}(Q, z, \bar{S})} \\ &\quad - \frac{\bar{S}}{1 + \bar{S} \mathcal{D}(Q)} \int_0^\infty \frac{dz}{\pi} \frac{z \sin z\tau (L_R(Q, z)^2 + L_I(Q, z)^2)}{\mathcal{N}(Q, z, \bar{S})}, \\ \mathcal{N}(Q, z, \bar{S}) &= [1 + \bar{S}(\mathcal{D}(Q) + z L_I(Q, z))]^2 + [\bar{S} z L_R(Q, z)]^2. \end{aligned} \quad (4.38)$$

$L_R(Q, z)$  und  $L_I(Q, z)$  divergieren allerdings, wenn sowohl  $Q$  als auch  $z$  zu klein sind. Für kleine  $Q \cdot \tau$  kann auf (4.32) zurückgegriffen werden.

#### 4.2.2 Auswertung im Frequenzraum

Zum besseren Vergleich mit dem Experiment, das Fourier- und nicht Laplacetransformierte mißt, wird (4.38) analog zum Vorgehen von Jannink und de Gennes [JG68] in den negativen Halbraum  $\tau < 0$  fortgesetzt und fouriertransformiert:

$$\hat{F}(Q, \omega, \bar{S}) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} \tilde{S}(Q, \tau, \bar{S}). \quad (4.39)$$

#### 4 Auswertung

Mit Hilfe von  $\delta(\omega - \omega') = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(\omega' - \omega)\tau}$  erhält man den von von den Autoren im Gültigkeitsbereich der Kurzzeitnäherung (4.15) bereits in RPA-Näherung gefundenen Ausdruck

$$\hat{F}(Q, \omega, \bar{\mathcal{S}}) = \frac{L_R(Q, \omega)}{2\pi\mathcal{N}(Q, \omega, \bar{\mathcal{S}})} . \quad (4.40)$$

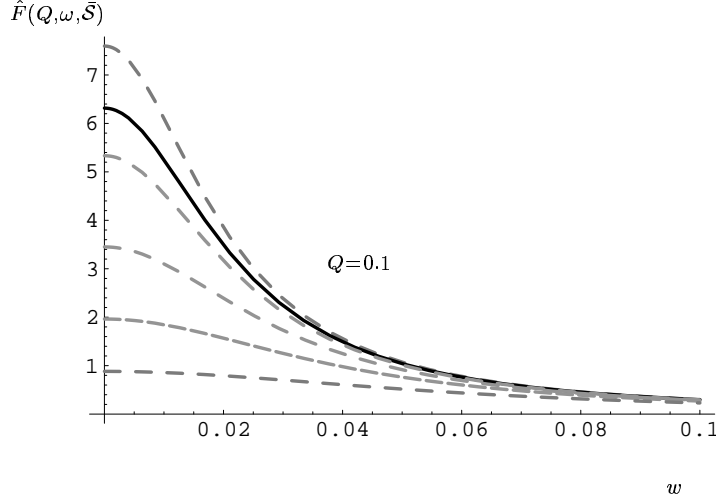


Abb. 4.8:  $\hat{F}(Q, \omega, \bar{\mathcal{S}})$  gegen  $\omega$ ,  $\bar{\mathcal{S}}$  zwischen 0 und 2

Abb. 4.8 zeigt  $\hat{F}(Q, \omega, \bar{\mathcal{S}})$  als Funktion der Frequenz für  $Q = 0.1$  bei den Überlapp-Werten  $\bar{\mathcal{S}} = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1$  und  $2$  (von oben nach unten). Der offensichtlichen Verbreiterung der Kurven mit wachsendem Überlapp wird in der Folge etwas näher nachgegangen; hierzu kann wiederum die Halbwertsfrequenz  $\omega_{1/2}$  herangezogen werden.

#### Kleine Impulse

Für kleine Impulse  $Q \leq 1$  verwenden wir wieder die auf der Langzeitnäherung basierende Näherung (4.26) und bekommen damit die Abschätzung

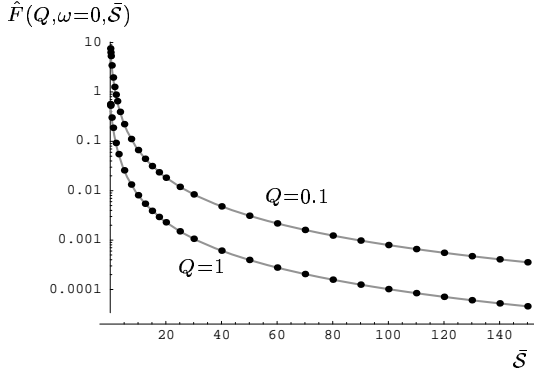
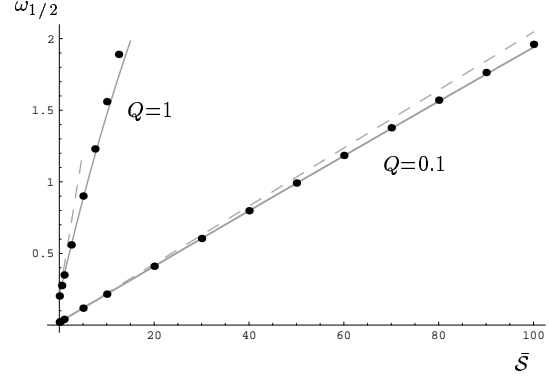
$$\hat{F}(Q, \omega, \bar{\mathcal{S}}) = \frac{Q}{\pi^3} \frac{\mathcal{F}\left(\frac{\sqrt{Q}}{2}\right)^2 \left(\left(\frac{2Q}{\pi^2}\right)^2 + \omega^2\right)}{\left[(1 + \bar{\mathcal{S}}\mathcal{D}(Q)) \left(\left(\frac{2Q}{\pi^2}\right)^2 + \omega^2\right) - \bar{\mathcal{S}}\omega^2 \mathcal{F}\left(\frac{\sqrt{Q}}{2}\right)^2\right]^2 + \left[\bar{\mathcal{S}}\omega \frac{2Q}{\pi^2} \mathcal{F}\left(\frac{\sqrt{Q}}{2}\right)^2\right]^2} , \quad (4.41)$$

im Nullfrequenzlimes also

$$\hat{F}(Q, 0, \bar{\mathcal{S}}) = \frac{\pi}{4Q} \frac{\mathcal{F}\left(\sqrt{Q}/2\right)^2}{\left(1 + \bar{\mathcal{S}}\mathcal{D}(Q)\right)^2} . \quad (4.42)$$

Abb. 4.9 stellt  $\hat{F}(Q, 0, \bar{\mathcal{S}})$  in Abhängigkeit von  $\bar{\mathcal{S}}$  für Impulse mit  $Q = 1$  und  $Q = 0.1$  dar. Die durchgezogenen Linien geben die Näherung aus (4.42) wieder,

die selbst für großen, experimentell bereits nicht mehr einfach realisierbaren Überlapp exzellente Übereinstimmung mit den numerischen Werten (hier und auf den nächsten Seiten: schwarze Punkte) aufweist. Wie im Rouse-Fall verzeichnet man einen linearen Zusammenhang von Halbwertsfrequenz und Impuls: Betrachtet man (4.41) und (4.42) für  $Q \ll 1$ , führt der Ansatz  $\omega_{1/2} = \alpha(\bar{\mathcal{S}}) Q$  auf eine Bestimmungsgleichung für  $\alpha$ , die durch  $\alpha(\bar{\mathcal{S}}) = \frac{2}{\pi^2}(1 + \bar{\mathcal{S}})$  gelöst wird. ( $\omega$  stellt die zu  $\tau$ , nicht  $t$  konjugierte Variable dar, ansonsten käme klarer zum Vorschein, daß die Rouse-Diffusionskonstante involviert ist, und man hätte  $\omega_t \sim \Gamma_0(1 + \bar{\mathcal{S}}) p^2$ .)


 Abb. 4.9:  $\hat{F}(Q, 0, \bar{\mathcal{S}})$ ,  $Q \leq 1$ 

 Abb. 4.10:  $\omega_{1/2}$ 

Dieses Verhalten  $\omega_{1/2} \sim (1 + \bar{\mathcal{S}}) Q$  wurde ebenfalls von [JG68] en passant vorhergesagt, ohne die zugrundeliegenden Modellvorstellungen oder Rechnungen zu erwähnen, und wird für kleine  $Q$  und  $\bar{\mathcal{S}}$  durch unsere Daten gestützt (Abb. 4.10). Bei Verzicht auf die Entwicklung in  $Q$  und mit Erweiterung des Ansatzes auf ein quasilineares  $\alpha$ ,  $\omega_{1/2} = \alpha(Q, \bar{\mathcal{S}}) Q$ , führt die Bestimmungsgleichung auf

$$\alpha(Q, \bar{\mathcal{S}}) = \frac{2}{\pi^2} \frac{1 + \bar{\mathcal{S}} \mathcal{D}(Q)}{1 + \bar{\mathcal{S}} \left( \mathcal{D}(Q) - \mathcal{F}\left(\frac{\sqrt{Q}}{2}\right)^2 \right)}. \quad (4.43)$$

Diese Gesetzmäßigkeit liefert, wie Abb. 4.10 belegt, auch für  $Q \leq 1$  und größere  $\bar{\mathcal{S}}$  ziemlich gute Ergebnisse. Dort ist  $\omega_{1/2}$  gegen  $\bar{\mathcal{S}}$  aufgetragen. Durchgezogene Linien entsprechen Gl. (4.43), gestrichelte stehen für  $\alpha = \frac{2}{\pi^2}(1 + \bar{\mathcal{S}})$ . Damit kann die in Abb. 4.8 beobachtete Verbreiterung der Strukturfunktionskurven quantitativ beschrieben werden; bei größeren Halbwertsfrequenzen  $\omega_{1/2}$  verliert die aus dem Langzeitbereich gewonnene Näherung jedoch an Genauigkeit.

Das lineare Gesetz  $\omega_{1/2} \sim Q$  fügt sich gut in die Ergebnisse aus [ERHL82] ein. Die Autoren belegten dort den Übergang vom zimmartigen Verhalten  $\omega_{1/2} \sim p^3$  bei niedrigen Konzentrationen zu  $\omega_{1/2} \sim p^2(\sim Q)$  im semidiluten Gebiet experimentell und bewegten sich dabei im Gültigkeitsbereich der Langzeitznäherung,  $p\xi_E < 1$ , so daß die Voraussetzungen für hydrodynamische Abschirmung erfüllt sein sollten.

### Große Impulse

Im Bereich großer Impulse  $Q \gg 1$  kann in (4.40) wieder die Kurzzeitnäherung (4.27) verwendet werden. Mit derselben Begründung wie auf S.50 wird sie auch im Nullfrequenzlimes benutzt und führt auf den Ausdruck

$$\hat{F}(Q, 0, \bar{\mathcal{S}}) \approx \frac{\pi^2}{2Q^3} \frac{\left(1 + \frac{2}{\pi} I_{-3}\right)}{\left(1 + \bar{\mathcal{S}} \mathcal{D}(Q)\right)^2} \approx \frac{\pi^2}{2Q^3} \frac{\left(1 + \frac{2}{\pi} I_{-3}\right)}{\left(1 + \frac{2\bar{\mathcal{S}}}{Q}\right)^2}, \quad (4.44)$$

der sich offensichtlich im wechselwirkungsfreien Grenzfall wie erforderlich auf das Rouse-Verhalten (4.28) reduziert. (Der Unterschied um den Faktor  $2\pi$  liegt daran, daß hier eine echte Fouriertransformation durchgeführt wurde, während der Ursprung von  $L_R$  in der Laplacetransformierten liegt.) Auf der rechten Seite wird der Umschlagspunkt  $\bar{\mathcal{S}} \approx Q$  gut erkennbar, der die Bereiche großen und kleinen Überlapps voneinander scheidet. Im Grenzfall  $\bar{\mathcal{S}}/Q \rightarrow \infty$  vereinfacht sich (4.44) auf

$$\hat{F}(Q, 0, \bar{\mathcal{S}}) \xrightarrow{Q \gg 1, \frac{\bar{\mathcal{S}}}{Q} \rightarrow \infty} \frac{\pi^2}{8Q} \left(1 + \frac{2}{\pi} I_{-3}\right) \frac{1}{\bar{\mathcal{S}}^2}. \quad (4.45)$$

Abb. 4.11 zeigt diesen Nullfrequenzlimes in Abhängigkeit vom renormierten Überlapp  $\bar{\mathcal{S}}$  bei festem  $Q = 100$ . Eingetragen sind neben den Ergebnissen der numerischen Rechnung (Punkte) die Näherung nach (4.44) (hellere Kurve) sowie (gestrichelt) die Rouse-Näherung und das asymptotische Verhalten für unendlichen Überlapp aus Gl. (4.45).

Die gute Übereinstimmung der Kurven bestätigt die Annahme, daß die Verwendung des Kurzzeitlimes auch für  $\omega \rightarrow 0$  angebracht ist. Wenden wir uns nun dem Verhalten von  $\omega_{1/2}$  für große Impulse zu. Dazu existiert eine Hypothese [JG68], die auf dem Ansatz einer Lorentzkurve beruht und die zwischen den Grenzfällen  $\omega_{1/2} \sim Q^2$  (für  $\bar{\mathcal{S}}/Q \ll 1$ ) und  $\omega_{1/2} \sim Q$  (für  $\bar{\mathcal{S}}/Q \gg 1$ ) interpoliert.

Wir gehen dieser Vermutung nach und verwenden die Kurzzeitnäherung, um die Halbwertsfrequenz analog zum vorangegangenen Abschnitt zu bestimmen. Der Ansatz  $\omega_{1/2} = \alpha(q, \bar{\mathcal{S}})Q^2$  führt abermals auf eine Bestimmungsgleichung für  $\alpha$  bzw.  $\omega_{1/2}$ ,

$$\frac{\alpha^{-3/2} \mathcal{L}_R\left(\frac{1}{\sqrt{\alpha}}\right) \left(1 + \frac{2\bar{\mathcal{S}}}{Q}\right)^2}{\left(1 + \frac{\bar{\mathcal{S}}}{Q} \left[2 + \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \mathcal{L}_I\left(\frac{1}{\sqrt{\alpha}}\right)\right]\right)^2 + \left(\frac{\bar{\mathcal{S}}}{Q\sqrt{\alpha}} \mathcal{L}_R\left(\frac{1}{\sqrt{\alpha}}\right)\right)^2} = \frac{\pi^3}{2} \left(1 + \frac{2}{\pi} I_{-3}\right), \quad (4.46)$$

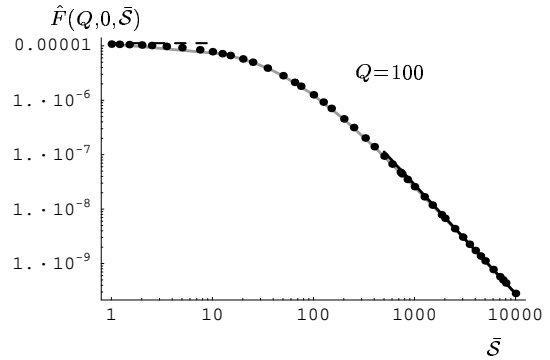


Abb. 4.11:  $\hat{F}(Q, 0, \bar{\mathcal{S}})$  gegen  $\bar{\mathcal{S}}$



die sich für festes  $\bar{S}/Q$  numerisch lösen läßt.  $\bar{S}/Q \rightarrow 0$  reproduziert wie erwünscht das Rouse-Ergebnis von S. 50,

$$\omega_{1/2} = 0.0191459 Q^2 ,$$

während für  $\bar{S}/Q \rightarrow \infty$  ein konstantes  $\alpha$  aus der Gleichung

$$\frac{\alpha^{-3/2} \mathcal{L}_R \left( \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \right)}{\left( 1 + \frac{1}{2\sqrt{\alpha}} \mathcal{L}_I \left( \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \right) \right)^2 + \left( \frac{1}{2\sqrt{\alpha}} \mathcal{L}_I \left( \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \right) \right)^2} = \frac{\pi^3}{2} \left( 1 + \frac{2}{\pi} \text{I}_{-3} \right) \quad (4.47)$$

extrahiert werden kann:

$$\omega_{1/2} = 0.149485 Q^2 .$$

Entgegen der Annahme beobachten wir also in beiden Grenzfällen das  $Q^2$ -Gesetz. Ausschlaggebend für dieses Resultat dürfte die Verwendung der Kurzzeit- anstelle der Langzeitnäherung (die eher mit der von [JG68] angenommenen Lorentzgestalt kompatibel wäre) sein. Abb. 4.11 kann sicher als numerische Absicherung für unser Vorgehen aufgefaßt werden. Eine experimentelle Verifikation des durchgängigen Verhaltens  $\omega_{1/2} \sim Q^2$  dürfen wir jedoch nicht unbedingt erwarten, da für niedrige Konzentration entsprechend kleinem Überlapp die Abschirmung der Hydrodynamik nicht erfolgt und stattdessen in realen Lösungen auf kleinen Skalen ein zimmartiges Verhalten einsetzen dürfte.

Abb. 4.12 gibt die numerisch erzielten Resultate für die Halbwertsbreite, wiederum für  $Q = 100$ , als einzelne Punkte wieder. Zum Vergleich ist neben den beschriebenen Grenzfällen (gestrichelt) die theoretische Kurve (hell) eingetragen. Hierfür wurden mit Hilfe von (4.46) zunächst einzelne Punkte errechnet, die um der besseren Übersichtlichkeit willen verbunden wurden.

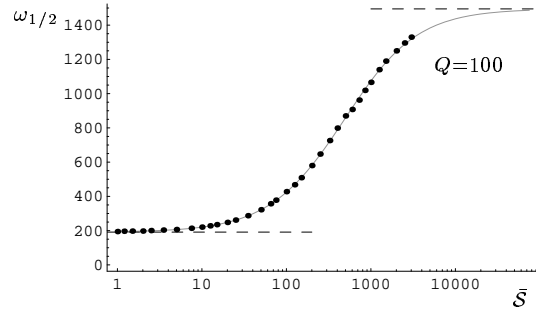


Abb. 4.12:  $\omega_{1/2}$

Bei diesem vergleichsweise großen Impuls beginnt die Numerik für allzu hohe Werte des Überlapps ( $\bar{S} \gg 1000$ ) unzuverlässig zu werden, so daß nicht der gesamte Crossoverbereich erfaßt werden konnte. Gewisse Schwankungen sind schon bei kleinerem Überlapp zu verzeichnen. Dies verwundert nicht, weil die Genauigkeit der numerischen Routinen begrenzt ist und im Integranden diverse Fallunterscheidungen getroffen werden mußten (s. Abschnitt A.4); die Auswirkungen machen sich gerade bei den kleinen Werten für vergleichsweise großen Impuls bemerkbar. Insgesamt können wir jedoch festhalten, daß der Kurzzeitlimes schon für  $Q = 100$  eine erstaunlich genaue qualitative und sogar quantitativ brauchbare Beschreibung liefert.

Beibehalten des vollen Ausdrucks für die Debye-Funktion, resultierend in

$$\frac{\alpha^{-3/2} Q^2 \mathcal{L}_R\left(\frac{1}{\sqrt{\alpha}}\right) \left(1 + \bar{\mathcal{S}} \mathcal{D}(Q)\right)^2}{\left(Q + \bar{\mathcal{S}} \left[Q \mathcal{D}(Q) + \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \mathcal{L}_I\left(\frac{1}{\sqrt{\alpha}}\right)\right]\right)^2 + \bar{\mathcal{S}}^2 \left(\frac{1}{\sqrt{\alpha}} \mathcal{L}_R\left(\frac{1}{\sqrt{\alpha}}\right)\right)^2} = \frac{\pi^3}{2} \left(1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{I}_{-3}\right)$$

statt (4.46), erhöht übrigens *nicht* die Genauigkeit, sondern führt im Gegenteil bei großem Überlapp zum deutlichen Überschätzen von  $\omega_{1/2}$ . Anscheinend ist die Verwendung des Kurzzeitlimes inkonsistent mit dem Verzicht auf die asymptotische Näherung für die Debye-Funktion.

## 4.3 Diffusionskonstante in 1 Loop

Als letzte und interessanteste der zu betrachteten Observablen kommt nun die Tracer-Diffusionskonstante aus (3.31) an die Reihe. Um die einzelnen Ordnungen aufzusummieren, bietet es sich wie schon bei der Strukturfunktion in 0 Loop an, den Faltungssatz zu nutzen. Zunächst überprüfen wir jedoch die nach den Bemerkungen auf S. 16 zu erwartende Renormierbarkeit anhand des zeitabhängigen Reihenausdrucks. Er hat die Form einer Virialentwicklung. Können wir zeigen, daß der renormierte Ausdruck für  $3 \leq d \leq 4$  endlich ist und insbesondere keine  $\epsilon$ -Pole auftauchen, die UV-Divergenzen in  $d = 4$  widerspiegeln, ist zumindest für endlichen Überlapp die Renormierbarkeit in 1-Schleifen-Ordnung geklärt.

Anschließend ist der Grenzfall  $\bar{\mathcal{S}} \rightarrow \infty$  zu betrachten. In der Vorgängerarbeit [Mül99b] wurde gezeigt, daß bei eingefrorenen Hintergrundketten eine endliche Abschirmlänge essentiell für die Endlichkeit der Diffusionskonstante ist. Wegen (2.28) bedeutet dies endlichen Überlapp. Der Limes  $\bar{\mathcal{S}} \rightarrow \infty$  führte hingegen auf einen Pol in vier Dimensionen. Dieser Pol übersetzte sich in eine logarithmische Korrektur ( $\sim \ln \bar{\mathcal{S}}$ ), die gemäß der üblichen Vorgehensweise als Signatur eines Potenzgesetzes im Überlapp bzw. in Dichte und Kettenlänge interpretiert wurde und an deren Vorfaktor der Exponent auf dem Niveau der Ein-Loop-Näherung abgelesen werden konnte. Trotz der ausgeprägten Verwandtschaft der beiden Modelle ist es nicht offensichtlich, ob ein solches Potenzgesetz auch im Falle des ausheilenden Mittels vorliegt. Allein schon, um diese Frage zu klären, und nicht nur, um einen eventuell vorhandenen Exponenten zu berechnen, sind wir auf die explizite Rechnung angewiesen. Der Überprüfung der Renormierbarkeit für endlichen Überlapp folgt daher zunächst die Betrachtung des Limes  $\bar{\mathcal{S}} \rightarrow \infty$ . An diese Untersuchungen zum qualitativen Verhalten schließt sich die numerische Auswertung von  $\mathcal{D}$  an.

### 4.3.1 Analytische Betrachtungen

Vorbereitend normieren wir  $\mathcal{D}$  auf die RG-invariante Rouse-Diffusionskonstante ( $\mathcal{D}_0 = 2d\Gamma_{N0} = 2d\Gamma_{NR}$ , vgl. (2.62)) und erhalten unter Verwendung der vorher

eingeführten Abkürzungen und Renormierungsfaktoren:

$$\begin{aligned}
 \frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}_0} &= \frac{\mathcal{D}_a}{\mathcal{D}_0} + \frac{\mathcal{D}_b}{\mathcal{D}_0} = 1 - \frac{u n_R^{\epsilon/2} r}{2\pi^2 \Gamma(3 - \epsilon/2)} \int_0^\infty dQ Q^{2-\epsilon/2} \sum_{\nu=1}^\infty (-\bar{\mathcal{S}})^\nu \int_0^\infty d\tau_1 \dots d\tau_\nu \\
 &\quad \prod_{\mu=1}^{\nu-1} \left( -\frac{d}{d\tau_\mu} \tilde{S}_0(Q, \tau_\mu) \right) \left[ 1 + 2 \sum_{\mu=1}^\nu \tau_\mu \frac{d}{d\tau_\nu} \right] \tilde{S}_0(rQ, r^{-2} \sum_{\mu=1}^\nu \tau_\mu) \tilde{S}_0(Q, \tau_\nu) \\
 &\quad - \frac{u n_R^{\epsilon/2} r}{2\pi^2 \Gamma(3 - \epsilon/2)} \int_0^\infty dQ Q^{2-\epsilon/2} \sum_{\nu=1}^\infty \sum_{\hat{\nu}=1}^\infty (-\bar{\mathcal{S}})^{\nu+\hat{\nu}} \int_0^\infty d\tau_2 \dots d\tau_\nu \\
 &\quad \int_0^\infty d\tau'_1 \dots d\tau'_{\hat{\nu}} \tilde{S}_0(Q, 0) \prod_{\mu=2}^\nu \left( -\frac{d}{d\tau_\mu} \tilde{S}_0(Q, \tau_\mu) \right) \prod_{\mu'=2}^{\hat{\nu}} \left( -\frac{d}{d\tau'_{\mu'}} \tilde{S}_0(Q, \tau'_{\mu'}) \right) \\
 &\quad \tilde{S}_0(Q, \sum_{\mu=2}^\nu \tau_\mu - \sum_{\mu'=1}^{\hat{\nu}} \tau'_{\mu'}) \left[ 1 + 2 \tau'_1 \frac{d}{d\tau'_1} \right] \tilde{S}_0(rQ, r^{-2} \tau'_1) + \mathcal{O}(2 \mathcal{L}).
 \end{aligned} \tag{4.48}$$

### Renormierbarkeit: Virialentwicklung

Im ersten Punkt des avisierten Programms soll überprüft werden, daß in der renormierten Theorie für endlichen Überlapp keine neuen Pole in  $d \leq 4$  auftreten. Dazu suchen wir nach einer oberen Schranke für jede Ordnung der Virialentwicklung. Exemplarisch wird der Beitrag  $\nu$ -ter Ordnung zu  $\mathcal{D}_a$  betrachtet,

$$\begin{aligned}
 I_{a,\nu} &= -r (-\bar{\mathcal{S}})^\nu \int_0^\infty dQ Q^{2-\frac{\epsilon}{2}} \int_0^\infty d\tau_1 \dots \int_0^\infty d\tau_{\nu-1} \prod_{\mu=1}^{\nu-1} \left( -\frac{d}{d\tau_\mu} \tilde{S}_0(Q, \tau_\mu) \right) \\
 &\quad \left( 1 + 2 \sum_{\mu=1}^\nu \tau_\mu \frac{d}{d\tau_\nu} \right) \tilde{S}_0(rQ, r^{-2} \sum_{\mu=1}^\nu \tau_\mu) \tilde{S}_0(Q, \tau_\nu),
 \end{aligned} \tag{4.49}$$

der zunächst durch eine partielle Integration auf die Gestalt

$$\begin{aligned}
 I_{a,\nu} &= r (-\bar{\mathcal{S}})^\nu \int_0^\infty dQ Q^{2-\frac{\epsilon}{2}} \int_0^\infty d\tau_1 \dots \int_0^\infty d\tau_{\nu-1} \prod_{\mu=1}^{\nu-1} \left( -\frac{d}{d\tau_\mu} \tilde{S}_0(Q, \tau_\mu) \right) \\
 &\quad \cdot \left( 2 \sum_{\mu=1}^{\nu-1} \tau_\mu \tilde{S}_0(rQ, r^{-2} \sum_{\mu=1}^{\nu-1} \tau_\mu) \tilde{S}_0(Q, 0) + \int_0^\infty d\tau_\nu \tilde{S}_0(rQ, r^{-2} \sum_{\mu=1}^\nu \tau_\mu) \tilde{S}_0(Q, \tau_\nu) \right)
 \end{aligned} \tag{4.50}$$

gebracht werden kann. In dieser Form lassen sich die Zeitintegrationen mit Hilfe der für alle  $Q$  und  $r$  gültigen Ungleichung  $\tilde{S}_0(Q, \tau) \leq \tilde{S}_0(Q, 0) = \mathcal{D}(Q)$  entkoppeln. Zusammen mit der Feststellung, daß sowohl  $\tilde{S}_0(Q, \tau)$  als auch  $-\tilde{S}'_0(Q, \tau)$  positiv definit sind, ermöglicht dies eine betragliche Abschätzung von  $I_{a,\nu}$ ,

$$|I_{a,\nu}| \leq \bar{\mathcal{S}}^\nu r \int_0^\infty dQ Q^{2-\frac{\epsilon}{2}} \int_0^\infty d\tau_1 \dots \int_0^\infty d\tau_{\nu-1} \prod_{\mu=1}^{\nu-1} \left( -\frac{d}{d\tau_\mu} \tilde{S}_0(Q, \tau_\mu) \right)$$

#### 4 Auswertung

$$\left( 2 \sum_{\mu=1}^{\nu-1} \tau_{\mu} \mathcal{D}(rQ) \mathcal{D}(Q) + \int_0^{\infty} d\tau_{\nu} \mathcal{D}(rQ) \tilde{S}_0(Q, \tau_{\nu}) \right), \quad (4.51)$$

in der sich die Zeitintegrationen mit einer Ausnahme einfach ausführen lassen. Insgesamt ergibt dies

$$|I_{a,\nu}| \lesssim (2\nu - 1) \bar{S}^{\nu} r \int_0^{\infty} dQ Q^{2-\frac{\epsilon}{2}} \mathcal{D}(Q)^{\nu-1} \mathcal{D}(rQ) \int_0^{\infty} d\tau \tilde{S}_0(Q, \tau). \quad (4.52)$$

In ähnlicher Weise kommen wir, wieder bis auf einen endlichen Faktor, auf eine obere Schranke für die Beiträge  $\nu$ -ter Ordnung zu  $\mathcal{D}_b$ :

$$|I_{b,\nu}| \lesssim r^{\epsilon/2} \int_0^{\infty} dQ Q^{2-\epsilon/2} \mathcal{D}(Q/r)^{\nu+\hat{\nu}} \int_0^{\infty} d\tau \tilde{S}_0(Q, \tau). \quad (4.53)$$

Im nächsten Schritt ist  $\tilde{S}_0(Q, \tau)$  nach oben und damit gemäß (4.8) die Funktion  $d$  nach unten abzuschätzen. Über die beiden Ungleichungen

$$d(s, s', 2\tau/\pi^2) \geq 2\tau/\pi^2 \quad (4.54)$$

und

$$d(s, s', 2\tau/\pi^2) \geq |s - s'| + \frac{2}{\pi} \sqrt{\tau} g\left(\frac{\pi}{2} \frac{s - s'}{\sqrt{\tau}}\right), \quad (4.55)$$

die aus der Lang- bzw. Kurzzeitschreibweise stammen, aber auf dem gesamten Zeitbereich erfüllt sind, erhalten wir zwei untere Schranken von  $d$ . Dabei kann die Funktion  $g(y)$  wiederum durch eine untere Schranke ersetzt werden:

$$g(y) \geq g_u(y) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi}} - y & , y < \frac{1}{\sqrt{\pi}}, \\ 0 & , y \geq \frac{1}{\sqrt{\pi}}. \end{cases} \quad (4.56)$$

Nun wählen wir eine Zeit  $\tau_0$  und schätzen die Rouse-Strukturfunktion für  $\tau < \tau_0$  durch den Kurzzeit-, für  $\tau \geq \tau_0$  durch den Langzeitausdruck ab. ( $\tau_0$  ist im Prinzip beliebig und muß lediglich endlich sein, aus praktischen Gründen empfiehlt sich jedoch, von  $\tau_0 \sim \mathcal{O}(1)$  auszugehen.) Dies bedeutet

$$\tilde{S}_0(Q, \tau) \leq \begin{cases} e^{-\frac{2}{\pi^2} Q \tau} & , \tau \geq \tau_0, \\ \left( \frac{4\sqrt{\tau}}{\pi^{3/2}} + \frac{2}{Q} \right) e^{-\frac{2\sqrt{\tau}Q}{\pi^{3/2}}} & , \tau < \tau_0. \end{cases} \quad (4.57)$$

Für die Debye-funktion stehen uns ebenfalls zwei Abschätzungen zur Verfügung: Die asymptotische Näherung  $\mathcal{D}(Q) \leq 2/Q$  stellt im gesamten Impulsbereich eine obere Schranke dar. Da die Debye-funktion monoton fällt, gilt außerdem  $\mathcal{D}(Q) \leq \mathcal{D}(0) = 1$  für alle  $Q$ .

Mit diesen Voraussetzungen wenden wir uns den zu betrachtenden Ausdrücken (4.52) und (4.53) zu. In dieser Darstellung beschränken wir uns wieder auf den

Beitrag aus (4.52) für den Spezialfall  $r = 1$  und lassen endliche Vorfaktoren außer acht. Im Langzeitanteil

$$\int_0^\infty dQ Q^{2-\frac{\epsilon}{2}} \mathcal{D}(Q)^\nu \int_{\tau_0}^\infty d\tau e^{-\frac{2}{\pi^2} Q \tau} \quad (4.58)$$

darf problemlos die Abschätzung  $\mathcal{D}(Q) \leq 1$  auf dem gesamten  $Q$ -Intervall eingesetzt werden, das Integral konvergiert unabhängig von  $\nu$  für  $d > 0$ . Der Kurzzeitanteil

$$\int_0^\infty dQ Q^{2-\frac{\epsilon}{2}} \mathcal{D}(Q)^\nu \int_0^{\tau_0} d\tau \left( \frac{4\sqrt{\tau}}{\pi^{3/2}} + \frac{2}{Q} \right) e^{-\frac{2\sqrt{\tau}Q}{\pi^{3/2}}} \quad (4.59)$$

erfordert hingegen weitere Zerlegungen. Eine Möglichkeit besteht darin, die Ersetzungen  $Q = \frac{\pi^{3/2}}{2\sqrt{\tau}}k$ ,  $x = \frac{\pi^{3/2}k}{2\sqrt{\tau}}$  vorzunehmen, so daß ein Ausdruck proportional zu

$$\int_0^\infty dk k (1+k) e^{-k} \int_{\frac{k}{\Lambda}}^\infty dx x^{-(1+\frac{\epsilon}{2})} \mathcal{D}(x)^\nu \quad (4.60)$$

mit  $\Lambda = \frac{2}{\pi^{3/2}}\sqrt{\tau_0}$  zu betrachten ist. Für den Bereich höherer Impulse  $k \geq \Lambda$  darf im gesamten  $x$ -Intervall die Debye-Funktion durch  $\frac{2}{x}$  abgeschätzt werden. Der entstehende Ausdruck ist proportional zu

$$\int_\Lambda^\infty dk k (1+k) e^{-k} \int_{\frac{k}{\Lambda}}^\infty dx x^{-(1+\nu+\frac{\epsilon}{2})} \sim \frac{1}{\frac{\epsilon}{2} + \nu} \int_\Lambda^\infty dk k^{1-(\frac{\epsilon}{2}+\nu)} (k+1) e^{-k}$$

und konvergiert für Dimensionen  $d < 2(\nu + 2)$ . Selbst der potentiell gefährlichste Beitrag  $\nu = 1$  (ursprünglich zweiter Ordnung in  $\beta_e$ ) existiert also in  $d < 6$ . Im Anteil  $k < \Lambda$  muß eine weitere Zerlegung des  $x$ -Integrals vorgenommen werden: Unterhalb von  $x = 1$  wird  $\mathcal{D}(x) \leq 1$  eingesetzt, um die Konvergenz an der unteren Grenze des  $k$ -Integrals sicherzustellen, oberhalb von  $x = 1$  wird die Abschätzung  $\mathcal{D}(x) \leq \frac{2}{x}$  für die Endlichkeit bei  $x \rightarrow \infty$  erforderlich. Bis auf endliche Faktoren resultiert ein Ausdruck

$$\int_0^\Lambda dk k (1+k) e^{-k} \left( \int_{\frac{k}{\Lambda}}^1 dx x^{-(1+\frac{\epsilon}{2})} + 2^\nu \int_1^\infty dx x^{-(1+\nu+\frac{\epsilon}{2})} \right), \quad (4.61)$$

der in analoger Weise Konvergenzkriterien für  $d$  liefert. Speziell für  $d = 4$  kann mit Hilfe der  $\epsilon$ -Entwicklung gezeigt werden, daß keine Pole entstehen und die Integrale konvergieren.

Das Verfahren für die Beiträge aus (4.53) verläuft analog. Im allgemeinen Fall  $r \neq 1$ , insbesondere in den Limiten  $r \rightarrow 0$  und  $r \rightarrow \infty$ , können ggf. zusätzliche Aufteilungen notwendig werden.

Insgesamt gelangt man zur Feststellung, daß mit wachsender Ordnung Störungstheorie  $\nu$  die Ausdrücke harmloser werden; die UV-Divergenzen verschieben sich zu immer höheren Dimensionen. Im gefahrenträchtigsten Fall existieren sämtliche Beiträge für alle  $r$  in den Dimensionen  $d$  mit  $2 < d < 6$ .

Zusammenfassend dürfen wir also feststellen, daß bei endlichem Überlapp erwartungsgemäß keine Divergenzen auftreten, die nicht schon durch die statischen Renormierungsfaktoren berücksichtigt würden.

### Aufsummiertes Ergebnis für $\mathcal{D}$

Um auch den Fall verschwindender Abschirmlänge untersuchen zu können und einen für die anschließende numerische Auswertung geeigneten Ausdruck bereitzustellen, wird in (4.48) von Zeitintegralen zur Laplaceschreibweise übergegangen und aufsummiert (s. Gl. (A.39)). Nach Zusammenfassen der Zwischenergebnisse kommt man auf das strukturell überraschend einfache Ergebnis der ersten Schlaufenordnung,

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}_0} &= 1 - \frac{un_R^{\epsilon/2} r^3 \bar{\mathcal{S}}}{\pi^3 \Gamma(1 + d/2)} \int_0^\infty dk k^{d/2} \mathcal{J}(k) \\ \mathcal{J}(k) &= \int_0^\infty dz \frac{L_R(rk, r^2 z) L_R(k, z)}{\left(1 + \bar{\mathcal{S}} [\mathcal{D}(k) + z L_I(k, z)]\right)^2 + \left(\bar{\mathcal{S}} z L_R(k, z)\right)^2}, \end{aligned} \quad (4.62)$$

das als zentrales Resultat dieses Abschnitts den Ausgangspunkt für die weiteren Betrachtungen darstellt.

### Überlapp $\bar{\mathcal{S}} \rightarrow \infty$

In der folgenden Passage, in der die Renormierbarkeit im Falle unendlichen Überlapps geklärt werden soll, beschränken wir uns auf den potentiell gefährlichen Bereich großer Impulse und wählen mit  $\Lambda$  einen Abschneideparameter, der es erlaubt, sowohl die asymptotische Näherung für die Debye-funktion als auch das Kurzzeitverhalten für  $L_R$  und  $L_I$  (4.27) zu verwenden:

$$L_R(rk, r^2 z) = \frac{1}{r^3 z^{3/2}} \mathcal{L}_R\left(\frac{k}{\sqrt{z}}\right) \quad , \quad L_I(rk, r^2 z) = \frac{1}{r^3 z^{3/2}} \mathcal{L}_I\left(\frac{k}{\sqrt{z}}\right) . \quad (4.63)$$

Wir setzen dies in die Korrektur aus der ersten Schlaufenordnung,

$$\frac{un_R^{\epsilon/2} r^3 \bar{\mathcal{S}}}{\pi^3 \Gamma(1 + d/2) \pi^3} \int_\Lambda^\infty dk k^{d/2} \mathcal{J}(k) , \quad (4.64)$$

ein und kommen damit auf

$$\frac{2un_R^{\epsilon/2} \bar{\mathcal{S}}^{d/2-2}}{\pi^3 \Gamma(1 + d/2) \pi^3} \int_0^\infty dx x^3 \mathcal{L}_R(x)^2 \int_{\Lambda/\bar{\mathcal{S}}}^\infty dk \frac{k^{d/2-2}}{(k + 2 + x \mathcal{L}_I(x))^2 + (x \mathcal{L}_R(x))^2} . \quad (4.65)$$

Als Konsequenz aus der Verwendung der Kurzzeitznäherung wird im Grenzfall unendlichen Überlapps ( $\Lambda/\bar{\mathcal{S}} \rightarrow 0$ ) das Verhältnis  $\mathcal{D}/\mathcal{D}_0$  unabhängig von den Kettenlängen (s. Gl. (4.67)). Der Grund für dieses wichtige Ergebnis ist darin zu suchen, daß die den Ausdruck (4.62) dominierenden Impuls- und Frequenzskalen durch die Abschirmlänge bestimmt sind, die für  $\bar{\mathcal{S}} \rightarrow \infty$  klein gegenüber den Gyrationenradien der beteiligten Ketten ist.

Mit Hilfe der asymptotischen Entwicklungen für  $\mathcal{L}_R$  und  $\mathcal{L}_I$  (s. Gl. (A.68)) läßt sich abschätzen, daß das Integral für  $2 < d < 6$  auch im Limes  $\Lambda/\bar{\mathcal{S}} \rightarrow 0$  endlich bleibt. Wir können Ausdruck (4.65) also problemlos gemäß dem üblichen Procédure der  $\epsilon$ -Entwicklung auswerten: Im betrachteten Excluded-Volume-Limes  $u \rightarrow u^*$  setzen wir  $u^* = \frac{\epsilon}{4} + \mathcal{O}(\epsilon^2)$  ein, und der Rest des Ausdrucks wird für  $d = 4$  ausgewertet. Aus dem Vorfaktor entfallen die Abhängigkeit vom renormierten Überlapp und vom Renormierungspunkt  $n_R$ . Das Impulsintegral kann analytisch ausgeführt werden und liefert

$$\frac{1}{4\pi^3} \int_0^\infty dx x^2 \mathcal{L}_R(x) \left\{ \frac{\pi}{2} - \arctan \left( \frac{2 + x\mathcal{L}_I(x) + \frac{\Lambda}{\bar{\mathcal{S}}}}{x\mathcal{L}_R(x)} \right) \right\}. \quad (4.66)$$

Für unendlichen Überlapp ist der Abschneideparameter  $\Lambda$  unerheblich, der Bereich  $k < \Lambda$  trägt nichts zum Integral bei. Dies bedeutet

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}_0} &\xrightarrow{\bar{\mathcal{S}} \rightarrow \infty} 1 - \frac{\epsilon}{4\pi^3} \int_0^\infty dx x^2 \mathcal{L}_R(x) \left\{ \frac{\pi}{2} - \arctan \left( \frac{2 + x\mathcal{L}_I(x)}{x\mathcal{L}_R(x)} \right) \right\} + \mathcal{O}(\epsilon^2) \\ &= 1 - \epsilon 0.211657 \stackrel{\epsilon \ll 1}{\approx} 0.788. \end{aligned} \quad (4.67)$$

Hier manifestiert sich der grundlegende Unterschied zwischen eingefrorenem und beweglichem Hintergrund: Im korrespondierenden Ausdruck in [Mül99b] tauchte das  $\epsilon$  zusammen mit einem Logarithmus des Überlapps auf. Dies ließ sich als herunterentwickeltes Potenzgesetz in  $\bar{\mathcal{S}}$  bzw.  $c$  und  $N$  werten, das durch Reexponenzieren im Rahmen der vorgegebenen Genauigkeit rekonstruiert wurde. Im Gegensatz dazu steht unser Befund einer konstanten überlapp- und damit konzentrationsunabhängigen Asymptotik von  $\mathcal{D}/\mathcal{D}_0$ . Wir entnehmen ihm die physikalisch interessante Aussage, daß der semidilute Limes  $\bar{\mathcal{S}} \rightarrow \infty$  im ausheilenden Mittel mit rouseartigem Verhalten  $\mathcal{D} \sim N^{-1}$  einhergeht, dessen Vorfaktor im Vergleich zum hochverdünnten Fall  $\bar{\mathcal{S}} \rightarrow 0$  durch die Excluded-Volume-Wechselwirkung lediglich um ca. 20% reduziert ist. Die Konzentrationsabhängigkeit ist also nur relativ schwach ausgeprägt, und zumindest auf dem Niveau der ersten Schlaufenordnung kann ein Potenzgesetz in  $c$  ausgeschlossen werden. Ob höhere Ordnungen doch noch Rückschlüsse auf ein Potenzgesetz im Vorfaktor liefern könnten oder ob (4.67) möglicherweise als  $\epsilon$ -Entwicklung eines anderen funktionalen Zusammenhangs zu interpretieren ist, können wir auf der Basis der vorliegenden Rechnung nicht eruieren. Denkbar wären beispielsweise der eher ungewöhnliche Fall eines einzelnen Potenzgesetzes, dessen Exponent in  $\epsilon$ -Entwicklung mit einem quadratischen

Term begänne, oder zweier Potenzgesetze, die sich in erster Ordnung gegenseitig aufheben. (4.62) ließe sich auch nach Einsetzen von  $u^* = \frac{\epsilon}{4} + \mathcal{O}(\epsilon^2)$  als herunterentwickelte Exponentialfunktion deuten.

Ohne weiterführende, entsprechend aufwendigere Arbeiten bleiben derartige Überlegungen aber eigentlich müßige Spekulation. Am ehrlichsten ist es, an dem Ausdruck aus Gl. (4.62) festzuhalten.

### 4.3.2 Numerische Auswertung

In einem weiten Parametergebiet kann der Ausdruck (4.62) für  $\mathcal{D}$  direkt numerisch ausgewertet werden.

Für kleinen Überlapp steigt jedoch die Bedeutung der kleinen Impulse, die für das asymptotische Verhalten und zur Feststellung der Renormierbarkeit von untergeordnetem Interesse waren. Wenn aber Impuls und Laplacevariable gleichzeitig gegen Null gehen, wird der Integrand in (4.62) singulär, wie sich z.B. mit Hilfe von (4.26) ablesen läßt. Deswegen wird der Residuensatz herangezogen, der zusammen mit (4.26) einfache, aber für hinreichend kleine  $Q$  numerisch gute Ergebnisse bringt. Details finden sich wiederum im Anhang (A.4).

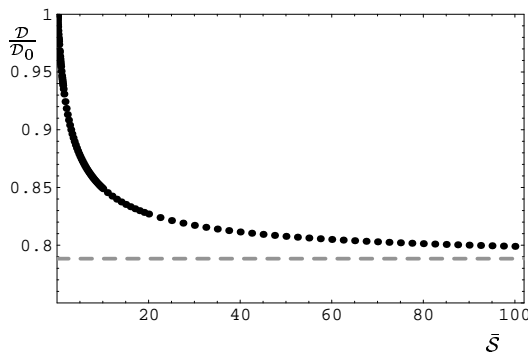


Abb. 4.13:  $\frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}_0}$  gegen  $\bar{S}$

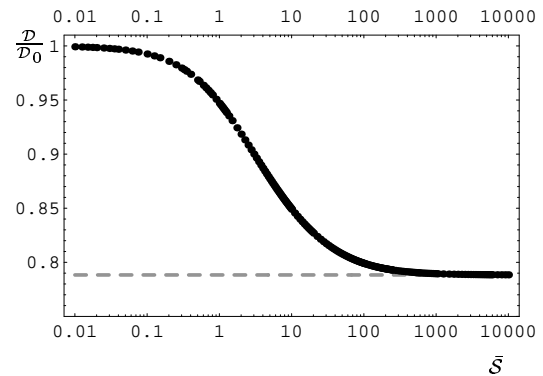


Abb. 4.14: Dito, halblogarithmische Auftragung

Abb. 4.13 und 4.14 zeigen die mit der Diffusionskonstante der Einzelkette  $\mathcal{D}_0$  normierte Selbstdiffusionskonstante  $\frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}_0}$  gegen den renormierten Überlapp  $\bar{S}$  (Kettenlängenverhältnis  $r = 1$ ). Abb. 4.13 beschränkt sich dabei auf das Verhalten im etwas realistischeren Überlappbereich - experimentell werden Werte von ca. 50-80 erreicht [NR91] -, während Abb. 4.14 die Annäherung an die Asymptotik beleuchtet, die in beiden Fällen als graue gestrichelte Kurve wiedergegeben ist. Bei dieser Auftragung kommt den Ergebnissen für  $\bar{S} < 1$  ein relativ hohes Gewicht zu. Man sollte sich vor Augen halten, daß experimentell in diesem Überlappbereich nicht mit hydrodynamischer Abschirmung zu rechnen ist, das betrachtete Modell dort also a priori keine realistische Abbildung der Wirklichkeit liefern kann.



Der Vollständigkeit halber stellt Abb. 4.15 die Interpretation (schwarze Punkte) als Exponentialfunktion nach S. 66 zusammen mit den unbehandelten Ergebnissen (graue Punkte) dar.

Abgesehen von einer leichten Anhebung der Asymptotik von ca. 0.788 auf 0.809 ändert sich am Verlauf der Kurve nichts Wesentliches.

Die Streuung der numerisch berechneten Punkte ist generell relativ gering, so daß man aus Gründen einer besseren Übersichtlichkeit bei der Auftragung einer Kurvenschar getrost zu einer kontinuierlichen Darstellung übergehen kann.

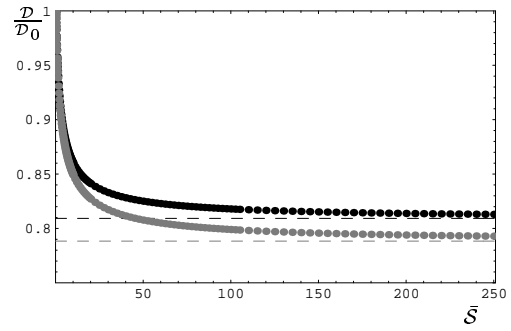


Abb. 4.15: Interpretation als Exponentialfunktion

Betrachten wir jetzt das Verhalten des Diffusionskoeffizienten für Testketten unterschiedlicher Länge: In Abb. 4.16 ist die Auftragung aus Abb. 4.13 für verschiedene Kettenlängenverhältnisse  $r = \frac{N}{n}$  wiederholt; die Asymptotik ist wiederum gestrichelt eingetragen. Wie zu erwarten war, führt die Verlängerung der Testkette bei gleichbleibendem Überlapp der Hintergrundketten zu einer Verlangsamung der Bewegung mit früherem Anschmiegen an die Asymptotik.

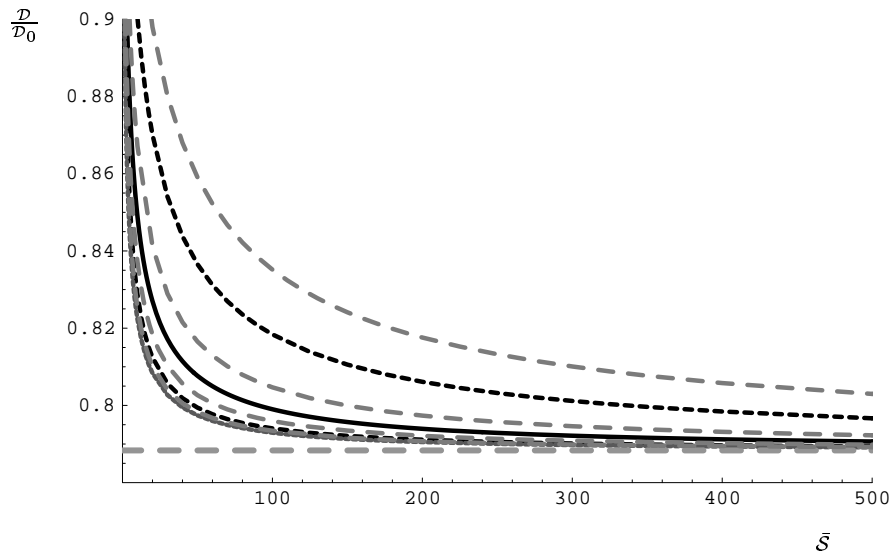


Abb. 4.16: Von oben nach unten:  $r = 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 75$

Eine Verringerung der Kettenlänge hat den gegenteiligen Effekt, der aber quantitativ stärker zu Buche schlägt: Die auf ein Fünftel verkürzte Testkette wird in weit schwächerem Maße vom Hintergrund zurückgehalten als die halbierte.

Diese Effekte kommen bei der Auftragung der normierten Diffusionskonstante

deutlich zum Vorschein, die im gesamten Überlappbereich ja nur um ca. 20% variiert. In einer Auftragung von  $\mathcal{D}$  gegen  $N$  bei festem  $n$  sollten sie sich als Abweichung vom Potenzgesetz  $\sim N^{-1}$  bemerkbar machen.

Abb. 4.17 zeigt dementsprechend  $\frac{\mathcal{D}}{r\mathcal{D}_0} \sim \mathcal{D}$  in Abhängigkeit vom Kettenlängenverhältnis  $r = \frac{N}{n}$  für drei verschiedene Überlappwerte.

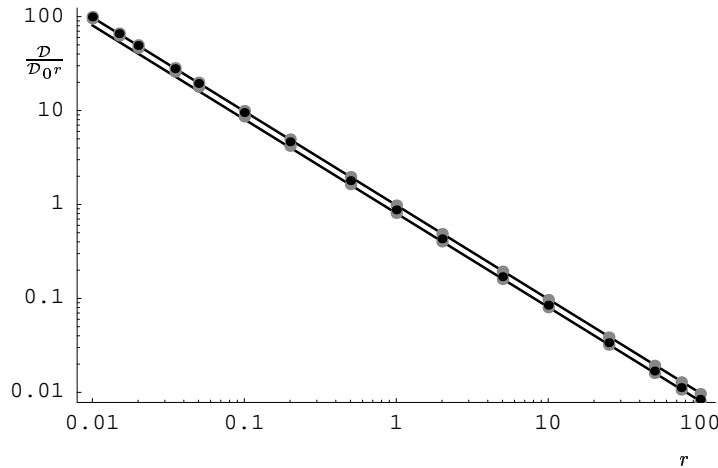


Abb. 4.17: Oben:  $\bar{\mathcal{S}} = 0.25$ , unten: 50, dazwischen 5

Die oberen grauen Punkte stehen für  $\bar{\mathcal{S}} = 0.25$ , die unteren für  $\bar{\mathcal{S}} = 50$ . In beiden Fällen besteht ziemlich gute Übereinstimmung zu den Potenzgesetzen  $\sim r^{-1}$ , die an den Wert von  $\frac{\mathcal{D}}{r\mathcal{D}_0}$  für  $r = 1$  angepaßt sind. (Die Lage des Fitpunktes ist unerheblich, mit der Wahl  $r = 100$  ändern sich die Geraden nicht sichtbar.) Weil die Werte für  $\bar{\mathcal{S}} = 1$  und 10 nahezu auf den oberen bzw. unteren Punkten lägen und die entsprechenden Geraden kaum von den eingezeichneten zu trennen wären, sind sie nicht mit aufgeführt. Der Übergang findet im Überlappbereich zwischen 1 und 10 statt, exemplarisch sind als schwarze Punkte die Werte für den Überlapp  $\bar{\mathcal{S}} = 5$  eingetragen. Während sie für kleine  $r$  nahe an der oberen Geraden liegen, nähern sie sich bei wachsendem Kettenlängenverhältnis eher der unteren an - in diesem Bereich scheint die  $r$ -Abhängigkeit eine interessantere Struktur aufzuweisen.

Für eine detailliertere Betrachtung isolieren wir jetzt wieder die Skalenfunktion vom dominanten Potenzverhalten und betrachten  $\frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}_0}$  in Abhängigkeit von  $r$  (Abb. 4.18). Die berechneten Punkte wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit miteinander verbunden; die entstandenen Kurven gehören zu den Überlappwerten  $\bar{\mathcal{S}} = 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 50$  und 100. Zusätzlich sind die Asymptoten für den diluten ( $\bar{\mathcal{S}} \rightarrow 0$ ) und den semidiluten Limes ( $\bar{\mathcal{S}} \rightarrow \infty$ ) aufgeführt. Erwartungsgemäß stellt man fest, daß die Diffusionskonstante mit zunehmender Länge der Testkette abfällt und sich dem Augenschein nach einer Asymptote anschmiegt, die vom jeweiligen Überlapp abhängt. Dies ist plausibel und konsistent mit den analytischen Ergebnissen: Je größer  $r$ , umso kleiner das minimale  $Q$ , ab dem  $L_R(rQ, r^2z)$  in guter Näherung durch das Kurzzeitverhalten (4.63) ersetzt werden kann, so daß

der Vorfaktor  $r^3$  in (4.62) auch bei endlichem Überlapp quasi eliminiert wird. Damit entfällt die geringfügige Abweichung vom rouseartigen Verhalten, die Hintergrundketten verlieren in der Wahrnehmung der Testkette den Polymercharakter und fungieren jetzt eher wie ein Lösungsmittel. Könnten wir die Kurven ohne numerische Einschränkungen beliebig in den Bereich kleiner  $r$  verfolgen, sollten sie für  $r \rightarrow 0$  in einen gemeinsamen Punkt  $\mathcal{D}/\mathcal{D}_0 \rightarrow 1$  münden. Der Übergang von diesem idealen Rouse-Verhalten zur überlappabhängigen Asymptotik für  $r \rightarrow \infty$  vollzieht sich um so rascher, je größer der Überlapp ist.

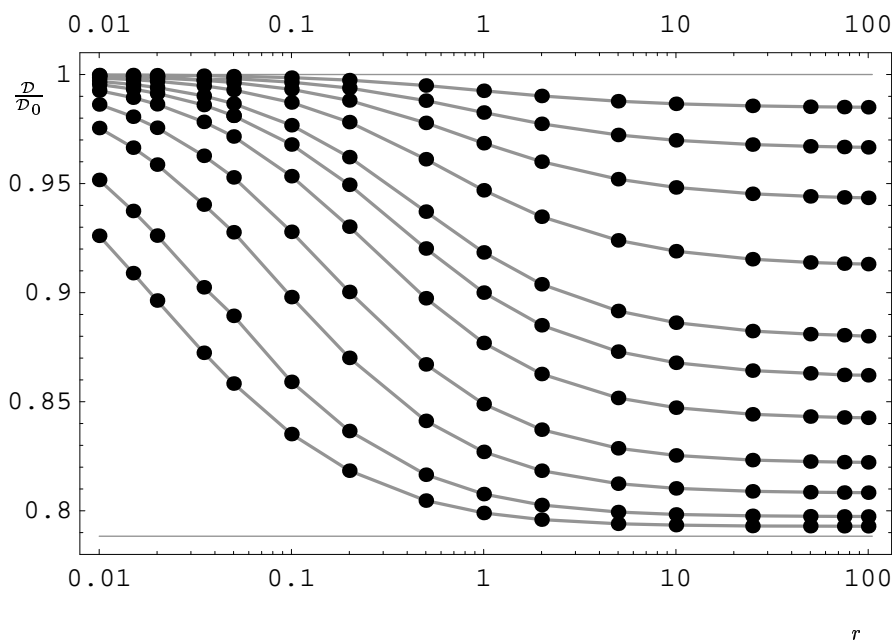


Abb. 4.18: Von oben nach unten:  
 $\bar{S} = 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 50, 100$ .

### 4.3.3 Direkte Auswertung in d=3

Zunächst betrachten wir wieder das Verhalten für  $\bar{S} \rightarrow \infty$  und kehren zu dem Ausdruck aus Gl. (4.65) zurück, der erwiesenermaßen für die physikalisch interessanten Dimensionen harmlos ist. Diese Eigenschaft soll jetzt nutzbringend eingesetzt werden. Da wir kein Potenzgesetz herunterentwickelt haben, sind wir bei der Auswertung der Skalenfunktion  $\frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}_0}$  keineswegs an die Entwicklung um vier Dimensionen gebunden. Nichts hindert uns daran, in (4.65) direkt die physikalische Dimension  $d = 3$  einzusetzen. Diese Methode hat sich in etlichen Arbeiten zur Berechnung von Skalenfunktionen bewährt [SD89, Sch99b] und wird auch gerne in Projekten der Arbeitsgruppe genutzt [GSS97, SE04]. Sie ist allerdings nicht in jedem Falle anwendbar: Das Skalenverhalten muß - z.B. durch eine vorangehende  $\epsilon$ -Entwicklung - bekannt sein, und falls mehrere nichttriviale Längenskalen auftreten, müssen sie durch die Wahl des Renormierungspunktes kontrolliert werden können. Im vorliegenden Falle sind diese Voraussetzungen zumindest in der

Ein-Loop-Näherung erfüllt. Deshalb bietet sich an dieser Stelle die Option, beide Renormierungsschemata zu vergleichen und so ein Maß für die Stabilität des Ergebnisses zu bekommen.

Dabei sticht jedoch ein deutlicher Unterschied zu vorher ins Auge: Der Faktor  $n_R^{\epsilon/2} \bar{\mathcal{S}}^{-\epsilon/2}$  reduziert sich nicht mehr zu Eins. Stattdessen erhalten wir eine explizite Überlappabhängigkeit  $\sim \sqrt{\bar{\mathcal{S}}}^{-1}$ . Durch den Wechsel des Renormierungsschemas sollte jedoch die grundlegende Charakteristik des Ergebnisses nicht verändert werden, wir erwarten also weiterhin eine asymptotische Unabhängigkeit von  $\bar{\mathcal{S}}$ . Die Auflösung dieses Widerspruches liegt in der angemessenen Wahl des Renormierungspunktes  $n_R$ , mithin der kleinsten relevanten Längenskala  $l_R$  unseres Systems. Als Anwärter hierfür stehen die Gyrationenradien der Test- und Hintergrundketten sowie die Edwardssche Abschirmlänge  $\xi_E$  in Konkurrenz; letztere wird maßgeblich vom Überlapp der Hintergrundketten bestimmt:  $\xi_E^2 = \frac{l_R^2}{2f u^* c_R}$ . Wir begeben uns an den Excluded-Volume-Fixpunkt  $f = 1$  und legen unsere unkritische Mannigfaltigkeit analog zu [Sch99b] über die Bedingung

$$n_0 \left( \frac{1}{N_R l_R^2} + \frac{1}{n_R l_R^2} \right) + \frac{1}{2c_0 \xi_E^2} = \frac{1}{l_R^2}$$

fest, die mit  $\bar{\mathcal{S}} = u^* c_R n_R$  und der Definition des Kettenlängenverhältnisses auf

$$n_R = n_0 \left( 1 + \frac{1}{r} \right) + \frac{\bar{\mathcal{S}}}{c_0} \quad (4.68)$$

umgeschrieben werden kann. Während für die Fixpunktkopplung  $u^*$  der Wert 0.364 (S. 9) benutzt wird, sind  $c_0$  und  $n_0$  Konstanten der Größenordnung 1, die der Einfachheit halber gelegentlich gleich Eins gesetzt werden. Eine geschickte Wahl der beiden Parameter hat sich in der Statik aber ebenfalls bewährt [Sch99b]. Diese Anpassung erfolgt durch Vergleich von sensitiven Observablen mit Simulationen und Experimenten und sollte auf alle bis zu einer bestimmten Schlaufenordnung berechneten Größen übertragbar sein. Für die Ordnung 1 Loop haben sich die Werte  $n_0 = 0.53$  und  $c_0 = 1.2$  als sinnvoll erwiesen, und wir werden die Gelegenheit nutzen, diese Parameterwahl auch für eine dynamische Observable zu testen. Unabhängig von der genauen Festlegung der Parameter stellen wir fest, daß diese Wahl unsere Erfordernisse erfüllt: Im semidiluten Limes ist laut (4.68)  $\bar{\mathcal{S}}$  die ausschlaggebende Größe für die Lage des Renormierungspunktes, und der Faktor  $n_R^{\epsilon/2} \bar{\mathcal{S}}^{-\epsilon/2}$  reduziert sich auf  $c_0^{-\epsilon/2}$ , so daß ein endlicher Grenzwert für  $\mathcal{D}/\mathcal{D}_0$  auch für endliches  $\epsilon$  garantiert ist. (Eine Wahl  $n_R \approx n_0 \approx \text{const.}$  bedeutete, daß wir die Verhältnisse im diluten Limes, in dem der (jeweils kleinste) Gyrationradius die Längenskala bestimmt, unzulässigerweise auf den semidiluten Fall übertrügen, und schließe sich im betrachteten Fall  $d = 3$  in einem unphysikalischen  $\sqrt{\bar{\mathcal{S}}}^{-1}$ -Verhalten nieder.)

Wir kehren also beruhigt zur weiteren Auswertung zurück. Auch in  $d = 3$  läßt sich das Impulsintegral aus Gl. (4.65) explizit ausführen und bringt uns mit den

Abkürzungen  $a(x) = 2 + x\mathcal{L}_I(x)$ ,  $b(x) = x\mathcal{L}_R(x)$  sowie  $k(x) = \sqrt{a(x)^2 + b(x)^2}$  auf

$$\begin{aligned} & \frac{2\sqrt{2}u^*}{3\pi^{7/2}\sqrt{\bar{\mathcal{S}}}} \sqrt{n_0 \left[1 + \frac{1}{r}\right] + \frac{\bar{\mathcal{S}}}{c_0}} \int_0^\infty dx x^2 \mathcal{L}_R(x) \frac{1}{\sqrt{k(x)}} \\ & \left\{ 2\sqrt{1 - \frac{a(x)}{k(x)}} \left[ \frac{\pi}{2} - \arctan \left( \frac{\frac{\Lambda}{\bar{\mathcal{S}}} - \sqrt{k(x)}}{\sqrt{2\frac{\Lambda}{\bar{\mathcal{S}}} \sqrt{k(x)} + a(x)}} \right) \right] \right. \\ & \left. - \sqrt{1 + \frac{a(x)}{k(x)}} \ln \left( \frac{\frac{\Lambda}{\bar{\mathcal{S}}} + \sqrt{\frac{\Lambda}{\bar{\mathcal{S}}} \sqrt{2[k(x) - a(x)] + k(x)}}}{\frac{\Lambda}{\bar{\mathcal{S}}} - \sqrt{\frac{\Lambda}{\bar{\mathcal{S}}} \sqrt{2[k(x) - a(x)] + k(x)}}}} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.69)$$

Begeben wir uns wiederum in den semidiluten Limes, wird dies zu

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}_0} \Big|_{\bar{\mathcal{S}} \rightarrow \infty} &= 1 - \frac{4\sqrt{2}u^*}{3\pi^{5/2}} \sqrt{c_0}^{-1} \int_0^\infty dx x^2 \mathcal{L}_R(x) \frac{1}{\sqrt{k(x)}} \sqrt{1 - \frac{a(x)}{k(x)}} \\ &= 1 - \frac{0.607492}{\sqrt{c_0}} \stackrel{c_0=1.2}{\approx} 0.445, \end{aligned} \quad (4.70)$$

d.h. auch die Lage der Asymptotik ist von der Wahl des Renormierungspunktes abhängig.

An dieser Stelle mag es angebracht sein, zu überdenken, inwiefern eine Auftragung der Ergebnisse gegen den renormierten Überlapp  $\bar{\mathcal{S}} = u^* c_R n_R \sim c_{pn} l_R^d n_R^2$  der Fragestellung wirklich gerecht wird. Schließlich hängt  $\bar{\mathcal{S}}$  empfindlich von der Lage des Renormierungspunktes ab - diese verschiebt sich aber laut (4.68) mit wachsendem Überlapp in nichttrivialer Weise, so daß eine Verzerrung der Kurve resultieren mag, die über eine einfache Stauchung und Streckung hinausgeht. Unser eigentliches Interesse gilt vielmehr dem Verhalten des Diffusionskoeffizienten bei wachsendem realem Überlapp  $\hat{s}$  [Sch99b], der in drei Dimensionen und im Excluded-Volume-Limes zum auf S. 14 erwähnten geometrischen Überlapp  $s = c_p R_g^d$  proportional ist:  $\hat{s} = 3.584 s$ .

Mit  $\lambda = l/l_R$ ,  $\bar{\mathcal{S}} \sim c_{pn} \lambda^{-d} n_R^2$  und  $\lambda \sim (n_R/n)^\nu$  sowie (4.68) stoßen wir auf den Zusammenhang

$$\hat{s} = \text{const.} \bar{\mathcal{S}} n_R^{\nu d - 2} = \alpha \bar{\mathcal{S}} \left( n_0 \left[ 1 + \frac{1}{r} \right] + \frac{\bar{\mathcal{S}}}{c_0} \right)^{\nu d - 2} \quad (4.71)$$

zwischen realem und renormiertem Überlapp, wobei  $\alpha$  den nichtuniversellen Vorfaktor zusammenfaßt und mit Beziehungen aus [Sch99b] berechnet werden kann:  $\alpha = 0.378$  ( $d = 3$ ). Innerhalb des interessanten Parameterbereichs ( $r \geq 0.1$ ) stellt die Asymptotik

$$\hat{s} = \alpha c_0^{2-3\nu} \bar{\mathcal{S}}^{3\nu-1} \stackrel{c_0=1.2}{\approx} 0.395 \bar{\mathcal{S}}^{0.764} \quad \text{bzw.} \quad \bar{\mathcal{S}} \approx 3.38 \hat{s}^{1.309} \quad (4.72)$$

schon für  $\bar{\mathcal{S}} \approx 25$  eine passable Näherung dar: Für  $r = 0.1$  liegt der relative Fehler knapp oberhalb von 1%, für  $r = 1$  bei etwa 6%.

#### 4 Auswertung

Die Abbildung (4.71) wird zur Darstellung der Ergebnisse aus  $d = 3$  herangezogen. Was die Auswertung in  $\epsilon$ -Entwicklung angeht, so hätten wir die Wahl: Einerseits können wir uns auf den Standpunkt stellen, daß in vier Dimensionen der Molekularfeld-Wert  $\nu = 1/2$  einzusetzen ist - damit gilt  $\hat{s} \sim \bar{\mathcal{S}}$ . Andererseits ist es eingedenk der Tatsache, daß die Berechnung von Fluß und Skalenfunktionen sich entkoppeln läßt, ebenso legitim, den aus Fünf-Loop-Rechnungen [SF96] bekannten Exponenten  $\nu = 0.588\dots$  in (4.71) einzusetzen. Die Literaturwerte [Sch99b] für  $c_0$  und  $n_0$  sowie der Wert für  $\alpha$  fußen jedoch, wie erwähnt, auf Rechnungen in drei Dimensionen. Weil uns keinerlei Anhaltspunkte für eine sinnvolle Wahl im Rahmen der  $\epsilon$ -Entwicklung vorliegen, verzichten wir darauf, an dieser Stelle eine Darstellung der  $\epsilon$ -Ergebnisse gegen  $\hat{s}$  wiederzugeben.

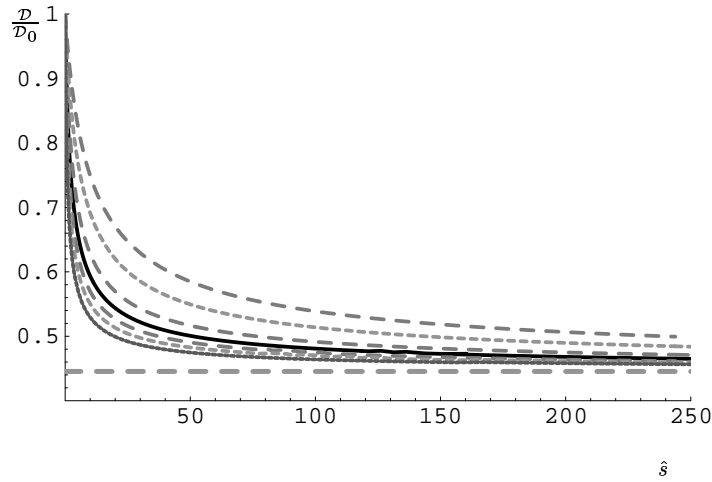


Abb. 4.19:  $\frac{D}{D_0}$  als Funktion von  $\hat{s}$ , direkte Auswertung in  $d = 3$ .

Abb. 4.19 zeigt die in  $d = 3$  ausgewertete normierte Diffusionskonstante als Funktion von  $\hat{s}$ . Der direkte Vergleich mit Abb. 4.16 wird durch die unterschiedlichen Überlappvariablen etwas erschwert, denn nach (4.72) entspricht  $\hat{s} = 250$  in etwa  $\bar{\mathcal{S}} = 4650$ . Es fällt jedoch auf, daß die Lage der Asymptotik nach unten verlagert ist. Wie (4.70) zeigt, hängt die Verschiebung ausschließlich von  $c_0$  ab. Der  $n_0$ -Wert hingegen beeinflußt die Asymptotik gar nicht und den Kurvenverlauf im gesamten  $\hat{s}$ -Bereich nur unerheblich. Zur Überprüfung dieses Sachverhalts und zum Vergleich der Methoden wurden sowohl  $d = 3$ - als auch  $\epsilon$ -Ergebnisse für diverse Parameterwahlen versuchsweise aufgetragen. Es ergab sich, daß die Abweichungen hauptsächlich durch (4.71) - also die unterschiedliche Behandlung des Flusses - sowie die Werte von  $\alpha$  und  $c_0$  und weniger durch  $n_0$  oder die Dimension, in der die Integrale für die Skalenfunktionen berechnet werden, bedingt sind.

Rein qualitativ stimmen beide Verfahren miteinander überein: Die Gestalt der Kurven und die Abhängigkeit von  $r$  sind im wesentlichen erhalten. Eine große Diskrepanz in diesen Punkten hätte sicherlich zu Bedenken gegenüber der Zuverlässigkeit der Störungsrechnung geführt. Die Konsistenz der Ergebnisse kann jedoch als

Bestätigung für die Ansicht gewertet werden, daß beide Verfahren grundsätzlich gleichermaßen legitim sein sollten.

In quantitativer Hinsicht ist der Unterschied in der Asymptotik auffällig. Bei der  $\epsilon$ -Entwicklung liegt sie nur um etwa 20%, für die  $d = 3$ -Methode aber um etwa 55% unterhalb des ungestörten Wertes.

Angesichts der Tatsache, daß die Aussagekraft der ersten Schlaufenordnung begrenzt ist, sollte dies jedoch nicht allzu sehr verwundern. Man erinnere sich an das aus der Statik bekannte Beispiel des universellen Verhältnisses  $R_g^2/R_e^2$ , bei dem die 2-Loop-Korrektur in  $\epsilon$ -Entwicklung dreimal so groß ausfällt wie der 1-Loop-Beitrag [BM85]. Diese Größe wurde im Rahmen der  $d = 3$ -Methode für die  $n_0$ -Wahl herangezogen und konnte mit  $n_0 = 0.53$  schon in erster Ordnung auf das aus der Literatur bekannte Ergebnis gebracht werden [Sch99b]. Ob sich dieser Erfolg mit fixiertem  $n_0$  und  $c_0$  auf die betrachtete dynamische Observable übertragen läßt oder ob unter dem quantitativen Aspekt der  $\epsilon$ -Entwicklung der Vorrang zukommt, kann man angesichts der heutigen Datenlage wohl nicht entscheiden.

## 4.4 Vergleich mit der Literatur

Was die Strukturfunktion und die Rouse-Observablen  $\tilde{S}_0$ ,  $\tilde{L}_0$  und  $L_R$  angeht, wurde bereits an Ort und Stelle die Einordnung in den literarischen Kontext vorgenommen. Die qualitative Übereinstimmung im Rahmen der Treenäherung konnte als Bestätigung für die Grundannahmen des modifizierten Rousemodells interpretiert werden. Die experimentellen Angaben bewegten sich auf Skalen, auf denen unserer Vorstellung gemäß die Annahme hydrodynamischer Abschirmung gerechtfertigt sein sollte. Zwar treten in Zwischenschritten wie bei der Berechnung des Laplaceintegrals auch kürzere Zeiten auf, doch gibt die äußere Parameterkonstellation den Bereich vor, auf dem der Integrand die maßgeblichen Beiträge liefert.

Im Falle der Tracer-Diffusionskonstanten kommt über die Ein-Schlaufen-Näherung ein zusätzliches Impulsintegral herein. Weil aber in der Herleitung verschwindender äußerer Impuls zusammen mit dem Grenzfall langer Zeiten vorausgesetzt wird, kann man sich für die Verwendung des Modells wahrscheinlich auf die gleiche Argumentation zurückziehen.

Die Tracer-Diffusionskonstante wurde im Laufe der Zeit für sehr unterschiedliche Modelle berechnet.

Tabelle (4.1) faßt einige dieser theoretischen Literaturergebnisse zusammen und ergänzt sie um das neue Resultat:

Das Rousemodell vernachlässigt hydrodynamische Wechselwirkungen und sagt für die Einzelkette  $\mathcal{D} \sim N^{-1}$  voraus.

Bei Berücksichtigung der Hydrodynamik wird angenommen, daß das Polymerknäuel im verdünnten Bereich wie eine harte Kugel diffundiert (Stokes-Einstein- oder zimmartiges Verhalten), daher sollte die Diffusionskonstante mit dem inver-

---

<sup>1</sup>1-Loop-Rechnung

**Selbstdiffusionskonstante für verschiedene Systeme**

Einzelkette, Zimm-Modell	$\mathcal{D} \sim N^{-\nu} \sim N^{-0.588}$	[DE86]
Einzelkette, Rouse-Modell	$\mathcal{D} \sim N^{-1}$	[DE86]
Eingefrorene Unordnung/ Gel <sup>1</sup>	$D \sim c^{-0.45} N^{-1.45}$	[Mül99b]
Reptation	$D_{rept} \sim c^{-1.31} N^{-2}$	[Gen71, DE78]
Skalenannahme + Röhrenmodell	$D \sim c^{-1.75} N^{-2}$	[DE86, LHR81]
Dynamische Mittelung	$D \sim N^{-1}$	

Tabelle 4.1: Selbstdiffusionskonstante für verschiedene Modellsysteme

sen Radius skalen, d.h.  $\mathcal{D} \sim N^{-\nu}$  ( $\nu = 0.588$ ).

Mit Skalenargumenten [GK86] können beide Annahmen um die  $n$ -Abhängigkeit erweitert werden:  $\mathcal{D} \sim N^{-1}n^{-1}$  (Rouse) bzw.  $\mathcal{D} \sim N^{-\nu}n^{-1}$  (Zimm).

Das Reptationsmodell [Gen71], das eigentlich für Schmelzen konzipiert wurde, sagt für die Diffusion einer Testkette  $\mathcal{D} \sim N^{-2}$  voraus, wobei die Kettenlänge der Hintergrundketten keine Rolle spielen sollte. Sie formen in diesem Bild eine starre Röhre, die eine Vorzugsrichtung für die Bewegung der Testkette vorgibt.

Modifizierte Ansätze machen Anleihen beim Reptationsmechanismus und erweitern ihn, in dem sie z.B. die Beweglichkeit der Hintergrundketten berücksichtigen (Constraint Release, z.B. [Kle78]) oder die Testkette etwas genauer modellieren (Contour Length Fluctuations, z.B. [Doi83]). Hierdurch entstehen je nach Ansatz zusätzliche additive Beiträge mit anderen Potenzen von  $N$  und  $n$ , und das reine  $N^{-2}$ -Gesetz erscheint nur im asymptotischen Limes. Beispielhaft sei der Ansatz  $\mathcal{D} = \mathcal{D}_{rep} + \mathcal{D}_{CR}$  mit  $\mathcal{D}_{CR} \sim N^{-1}n^{-3}$  [GK86] zitiert. Experimente, die dem Reptationsansatz nachgehen, achten daher z.T. besonders auf die Konsequenzen einer variierten Matrixkettenlänge.

Für das semidilute Gebiet existiert ein Ansatz, der das  $N^{-2}$ -Gesetz aus der Röhrenbewegung voraussetzt und es mit Skalenannahmen kombiniert, so daß ein Potenzgesetz in der Dichte entsteht: Reptation + Skalen führt auf  $\mathcal{D} \sim c^{-1.75} N^{-2} n^0$ , die Länge der Hintergrundketten sollte nicht eingehen.

Berechnung der Diffusion vor eingefrorenem Hintergrund [Mül99a, Mül99b] im erweiterten Rouse-Modell lieferte mit  $\mathcal{D} \sim N^{-1.45}$  ein Verhalten zwischen den Rouse- und Reptations-Resultaten. Auch wenn man sich vor Augen hält, daß dieser Exponent auf einer Ein-Schlaufen-Rechnung beruht und deswegen numerisch nicht sehr genau sein wird, ist dies ein interessantes Ergebnis: Schon die reine Abstoßung zwischen Segmenten ohne weitere Effekte führt zu einer Verlangsamung der Tracer-Diffusion.

Charakteristisch für das jetzige Ergebnis ist zum einen das  $N^{-1}$ -Verhalten, zum anderen die schwache Konzentrations- und  $r$ -Abhängigkeit. Natürlich sollte man dabei nicht vergessen, daß die vorliegende Rechnung ebenso wie die Vorgängerarbeit [Mül99a] nicht über die erste Ordnung hinausgeht. Abgesehen von der Mittelung sind die getroffenen Annahmen gleich.

Unter welchen Bedingungen sind sie realistisch? Zunächst braucht man einen end-



lichen Überlapp - weil beide Modelle die Hydrodynamik nicht mitnehmen, kann die Bewegung der Einzelkette qualitativ nicht sinnvoll beschrieben werden. Die Resultate für  $\bar{S} \lesssim 1$  sind sicher nicht wirklichkeitsnah. Auch für  $\bar{S} \geq 1$  bleibt zu bedenken, daß lediglich die langreichweitigen Anteile der hydrodynamischen Wechselwirkung entfallen, die das Modell tatsächlich einer anderen Äquivalenzklasse zuordnen würden. Für kleine Abstände und kurze Zeiten bleibt die Hydrodynamik erhalten, ebenso wie die Excluded-Volume-Wechselwirkung unterhalb von  $\xi_E$  bestehen bleibt. Insofern ist die Behandlung der beiden Effekte etwas inkonsistent. Mitnahme der Hydrodynamik auf kurzen Skalen sollte aber nicht zu einer qualitativen Änderung, sondern nur zu quantitativen Korrekturtermen führen. Diese Überlegungen gelten sowohl für das eingefrorene wie das ausheilende Mittel. Ansonsten nähern sich die beiden Arbeiten unterschiedlichen Grenzfällen an:

Die Annahme eines eingefrorenen Hintergrundes ist am ehesten für Diffusion in einem Gel [RL92] oder aber für den Sachverhalt erfüllt, daß eine relativ kurze Testkette sich durch Matrixketten bewegt, die zwar unverhakt, aber lang genug sind, damit ihre Relaxation sich auf größeren Skalen als der Zeit für die Diffusion der Testkette abspielt. Laut [NOIK88a] sollte dann die hydrodynamische Wechselwirkung abgeschirmt sein.

Soll die Testkette hingegen den Hintergrund als beweglich wahrnehmen, wird ein Kettenlängenverhältnis  $r \gg 1$  erforderlich, damit die charakteristische Zeit für die Testkettendiffusion, die Rousezeit  $T_N \sim N$ , größer wird als die Relaxationszeit der Matrixketten  $T_n \sim n^3$  (Reptationszeit; [Gen79]). Gleichzeitig müssen die Hintergrundketten immer noch lang genug sein, um für hydrodynamische Abschirmung des Lösungsmittels zu sorgen. Dabei ist die Matrixkonzentration niedrig genug abzustimmen, um Verhakungen zu vermeiden [LHR81]. In diesem Fall sollten die Modellrechnungen für  $\bar{S} \geq 1$  sinnvolle Ergebnisse liefern. Einer derartigen Konstellation kommt allerdings eher der Status eines Gedankenexperiments zu: Zum einen steht zu befürchten, daß derart lange Ketten sich nicht experimentell stabil präparieren ließen. Zum anderen könnte ein extremer Kettenlängenunterschied dazu führen, daß Hintergrundpolymere quasi die Rolle eines zusätzlichen Lösungsmittels übernehmen und auf diese Weise wieder hydrodynamische Wechselwirkungen ins Spiel kämen [Gen79].

Diese Bedenken mögen sich dramatisch anhören, sind in Anbetracht der experimentellen Situation aber nicht überzubewerten. Diese ist ziemlich verwirrend - zahlreiche Untersuchungen haben sich im Laufe der Jahre mit der Tracer-Diffusionskonstanten beschäftigt, ohne zu einem einheitlichen Bild zu kommen. Sie galt sozusagen als Prüfgröße, um die Bewegung in semidiluter Lösung zu charakterisieren, weil sie je nachdem, welcher Bewegungstyp als vorherrschend angesehen wird, deutlich unterschiedlich vorhergesagt wird, wie Tab. 4.1 entnommen werden kann. Wahrscheinlich verdanken wir die Reichhaltigkeit der Datenlage gerade der Tatsache, daß offenbar keines der Modelle im interessanten Gebiet wirklich restlos befriedigende Aussagen liefert. Die Dynamik in semidiluten Lösungen ist wohl zu kompliziert, um sie in ein einfaches Modellsystem zu pressen.

Allein der Fragestellung nach der Bedeutung von hydrodynamischer Wechselwir-

kung bzw. Verhakungseffekten sind, wie bereits im Abschnitt (2.2) erwähnt, im Laufe der Jahre mehrere theoretische und simulative [Kle78, AED01] sowie experimentelle [Fer70, NOIK88a, NOIK88b, Gra80, FZSM84] Untersuchungen gewidmet worden. Außerhalb des Semidiluten scheint die Sachlage vergleichsweise unumstritten: In konzentrierten Lösungen und Schmelzen [RFF<sup>+</sup>90] scheint das Reptationsmodell mittlerweile anerkannt zu sein. Laut Lodge [Lod99] lassen sich größere Exponenten als 2 in Experiment und Simulation [HT03] durch CR- und CLF-Effekte im Crossovergebiet zur reinen Reptation erklären. Auch in diluten Lösungen ist der Sachverhalt weitgehend eindeutig. Zahlreiche Messungen unterstützen Stokes-Einstein-Diffusion [GK86, WLHT87, SSYW84]. Was das Semidilute angeht, so stimmen die Daten von Léger, Hervet und Rondelez [LHR81] für den semidiluten Bereich mit den Vorhersagen des Reptation-mit-Skalen-Modells überein. Sie betrachteten Selbstdiffusion ( $N = n$ ), aber auch kurze Testketten, die durch einen länger-kettigen Hintergrund diffundierten. Diese Situation entspricht nach dem oben Gesagten eher einem eingefrorenen Hintergrund, bei dem schließlich auch eine deutliche Verlangsamung im Vergleich zum Rouse-Fall errechnet wurde [Mül99a].

Numasawa et al. [NKN86] sahen die Frage, ob Reptation im Semidiluten bedeutend sei, als ungeklärt und untersuchten die Diffusionskonstante einzelner Polystyrenketten in einer PMMA-Benzol-Lösung auf ihre Abhängigkeit von Test- und Matrixkettenlänge sowie Matrixkettenkonzentration. Sie stellten insgesamt einen Übergang von Stokes-Einstein- zu Reptations-Verhalten fest und verwiesen darauf, daß die Parameter  $N$ ,  $n$  und  $c$  nicht getrennt, sondern im Zusammenspiel zu betrachten seien. So gebe es kein durchgehendes Potenzgesetz in  $N$ , sondern das Verhalten ändere sich in Abhängigkeit von der Hintergrundkettenlänge. Die Meßpunkte werden durch eine gekrümmte Kurve ohne Geradenanteile verbunden, es sieht jedoch so aus, als könnte man auf einem begrenzten Bereich vielleicht ein wenig forciert auch ein  $N^{-1}$ -Gesetz eintragen.

Phillies [Phi86] hingegen verwarf das Konzept einer Reptationsbewegung im Semidiluten und schlug eine gestreckte Exponentialfunktion als Ansatz vor:  $\mathcal{D}/\mathcal{D}_0 = \exp(-\alpha c^\nu)$ ;  $c$  steht weiterhin für die Dichte, während  $\nu$  und  $\alpha$  Skalenparameter sind. [Phi98]. Hierdurch wird die hydrodynamische Wechselwirkung als maßgeblicher Effekt in den Vordergrund gestellt, Entanglements werden von diesem Konzept ebensowenig berücksichtigt wie die hydrodynamische Abschirmung [Phi87]. In einem kürzlich erschienenen Review-Artikel [Phi04] wurde dieser Ansatz auf eine große Zahl von Datensätzen erfolgreich angewandt. Andere Autoren sehen den Erfolg des Exponentialansatzes eher in seiner Variabilität als in seiner physikalischen Bedeutung begründet [WL89, NR91]. Unsere Ergebnisse lassen sich nur schwer mit einer gestreckten Exponentialfunktion in Einklang bringen.

Fleischer et al. [FZSM84] konnten den reinen Reptationsmechanismus für den semidiluten Bereich ausschließen.

Wheeler, Lodge et al. [WLHT87] betrachteten die Tracerdiffusion linearer Polystyrene durch dilute und semidilute Lösungen von Poly(vinylmethylether) (PVME) und stellten für alle betrachteten Konzentrationen Potenzgesetze  $\mathcal{D} \sim N^{-\alpha}$

fest, wobei  $\alpha$  Werte zwischen 0.55 und 1.9 annahm. Dabei erreichte die Testkette höchstens die Länge der Hintergrundketten ( $\approx 10^4$  Monomere), und die Autoren sprechen vorsichtig von einem qualitativ rouseartigen Verhalten in einem mittleren Konzentrationsbereich. Die Daten konnten nicht konsistent mit den gängigen CR-Modellen erklärt werden. In einer späteren Arbeit von Wheeler und Lodge [WL89] wird der untersuchte Bereich erweitert, u.a. kommen Werte für  $N > n$  hinzu. Die Daten sind konsistent mit den Erwartungen, bei unverhakter Matrix ( $c < c_e$ ) einen Übergang von  $N^{-0.56}$  zu  $N^{-1}$  vorzufinden. Bei Vorliegen von Entanglements erwarten die Autoren ein Crossover vom reptationsartigen  $\mathcal{D} \sim N^{-2}$  für  $N \gg n$  zu Stokes-Einstein-Verhalten für  $N \ll n$  und finden tatsächlich Exponenten zwischen  $2 - 2.3$  bzw.  $0.5 - 1$ . Die  $n$ -Abhängigkeit ist schwächer ausgeprägt als mit den üblichen CR-Modellen vereinbar und verliert sich nicht (wie bei [KCY<sup>+</sup>86]) schon ab  $r = 3 - 5$ . Ein Potenzgesetz in der Dichte wird nicht vorgefunden. Der Reptation-plus-Skalen-Ansatz wird verworfen, u.a. mit dem Hinweis, daß in der Literatur nirgendwo die  $n^0$ -Annahme habe verifiziert werden können. Insgesamt sehen die Autoren die Existenz eines semidiluten unverhakten Gebietes bestätigt. Teraoka et al. [TZLK96] studierten ebenfalls die Diffusion von (verdünntem) PS durch dilute, semidilute und konzentrierte PVME-Lösungen und maßen den Exponenten  $\alpha$  der Kettenlänge zwischen 0.56 im Hochverdünnten und 1.22. Sie bestätigten damit die Ergebnisse von [WLHT87, WL89] für  $N > n$  und erwarteten rouseartiges Verhalten für hinreichend lange Testketten.

Auch Kim et al. [KCY<sup>+</sup>86] untersuchten die Tracerdiffusion von PS durch in Toluol gelöste PS-Moleküle. Je nach Konzentration und Testkettenlänge wurden Exponenten zwischen 0.6 und 2 gemessen, und auch hier lassen sich einige Meßwerte als Signatur eines  $N^{-1}$ -Gesetzes deuten. Für längere Matrixketten mit  $n \geq 3N - 5N$  verlor sich der  $n$ -Einfluß, und  $\mathcal{D}$  bewegte sich auf einen asymptotischen Wert zu, in den noch Konzentration und  $N$  eingingen. Qualitativ paßt dies sowohl zu den Vorhersagen der Reptation als auch zu unserer Rechnung.

Green und Kramer [GK86] studierten den Einfluß der Matrixkettenlänge auf die Diffusionskonstante in einem PS-Gemisch. Während die Tracerkomponente stets hochverdünnt blieb, wurden für den Hintergrund der verhakte und der unverhakte Fall getrennt betrachtet. Für verhakten Hintergrund wurden die Annahmen der Reptation (bei langen Hintergrundketten) bzw. der Reptation mit Constraint Release bestätigt. Ohne Verhakungen war der Effekt des Hintergrundes deutlich schwächer, und das Gesetz  $\mathcal{D} \sim N^{-\alpha} n^{-1}$  mit  $\alpha = 0.5 - 0.6$  wurde gemessen, konsistent mit den oben erwähnten Vorhersagen für Stokes-Einstein-Diffusion [Gen79]. Die Matrixketten übernahmen offensichtlich die Rolle des Lösungsmittels. Die Hintergrundketten hatten zwischen ca. 20 und 200 Monomere, die Testketten waren mit ca. 550 bis 9000 Monomeren stets länger, und das Kettenlängenverhältnis variierte dementsprechend zwischen ca. 2.8 und 450.

Nyström und Roots [NR91] trugen Literaturwerte für  $\mathcal{D}$  gegen den Überlapp der Testkette auf und beobachteten gute Übereinstimmung der Datensätze miteinander. Die Kurven überstreichen das gesamte Überlappgebiet und sind nur sehr bedingt mit unseren Ergebnissen vergleichbar, die hochverdünnten Tracer voraus-

setzen. Am ehesten könnte man noch den diluten Teil der Diagramme mit unserer Auftragung der Diffusionskonstante gegen den Kettenlängenparameter in Beziehung setzen (wobei  $r$  bzw.  $N$  bei festgehaltener Konzentration gemäß  $\bar{S}_N \sim N^{3\nu-1}$  umzuskalieren wäre, um einen Kettenlängen-Überlapp  $\bar{S}_N$  zu erhalten). Beruhigend ist jedenfalls, daß auf diesem Teil der Kurve die Diffusionskonstante wie in unserer Rechnung nur schwach abnimmt.

Smith et al. [SSYW84, SSYW85] maßen die Tracer-Diffusionskonstante in einer Schmelze aus Poly(propylenoxid) oberhalb und unterhalb der Schwelle, bei der Verhakungen einsetzen. Auch hier liegen die Exponenten zwischen 0.6 und 2, ein paar Meßwerte erfüllen  $N^{-1}$ . Bei festem  $N$  folgt  $\mathcal{D}$  einem Potenzgesetz  $n^{-\beta}$  mit  $\beta$  zwischen 0.86 und 0.93.

Watanabe und Kotaka [WK87] betrachteten eine Mischung aus Polystyrolketten mit zwei unterschiedlichen Längen, wobei die längeren Ketten nur in niedriger Konzentration vorlagen („verdünntes Gemisch“), und verglichen ihre Daten mit denen anderer Arbeitsgruppen [BK83, Fle84]. Dabei verzeichneten sie für relativ niedrige Kettenlängen die Beziehung  $\mathcal{D} \sim N^{-1}$ . Für uns bedeutet dies allerdings noch keine wirkliche Bestätigung: Erstens liegen die Kettenlängen, für die das Potenzgesetz erfüllt ist, zwischen  $N = 10$  und  $N = 100$ . Zweitens steuern in diesem Bereich zwei Autoren [BK83, Fle84] jeweils drei bzw. vier Meßwerte bei, die drittens nur in Kombination auf die  $N^{-1}$ -Kurve passen: Während die Daten von Bachus und Kimmich [BK83] je nach Wahl des Steigungsdreiecks und u.U. unter Ausschluß eines Meßpunktes ein Potenzgesetz der Form  $N^{-\alpha}$  mit  $\alpha$  zwischen ca. 1.2 und 1.5 unterstützen, sprechen die Ergebnisse von Fleischer [Fle84] unter ähnlichen Voraussetzungen für ein kleineres  $\alpha$  zwischen 0.45 und 0.9.

Pinder [Pin90] experimentierte mit einer Lösung relativ kurzer PS-Ketten und beobachtete im nicht verhakten Bereich ein rouseähnliches Verhalten.

Die Simulationsergebnisse stimmen i.a. gut mit unseren Ergebnissen überein. M. Müller et al. [MWB00] untersuchten die Längenskala, die durch die Verhakungen erzeugt wird, und simulierten dazu statische und dynamische Größen sowohl für lineare Ketten als auch für Ringe, deren statische Eigenschaften schon von diesen topologischen Effekten beeinflußt werden. Die Hydrodynamik wurde nicht berücksichtigt. Relevant für uns ist das  $N^{-1}$ -Verhalten im Hochverdünnten. Im Konzentrierten erfüllen alle Ketten bis auf die kürzesten das  $N^{-2}$ -Gesetz; für den semidiluten Bereich gibt es keine Daten. Auch Simulationen in dichten Systemen [KG90, SHF95, SHF96] ohne Berücksichtigung der Hydrodynamik bestätigen für kurze Ketten rouseartiges Verhalten, das mit wachsender Kettenlänge erwartungsgemäß in  $\mathcal{D} \sim N^{-2}$  übergeht. Kreer et al. [KBMB01] stellten in simulierten Polymerschmelzen einen ausgedehnten Crossoverbereich fest, der auch für lange Ketten nicht in reines Reptationsverhalten  $\sim N^{-2}$  übergeht. Nur in einem eng umrissenen Kettenlängenbereich ist das Rouse-Gesetz erfüllt.

Kolinski et al. [KSY87] untersuchten charakteristische Größen für die Dynamik in dichten Systemen. Für  $\mathcal{D}$  fanden sie Potenzgesetze mit Exponenten zwischen 1.15 für niedrige Dichten (ohne Hydrodynamik) und 2.1 und vermuteten ebenfalls

ein breites Crossovergebiet zwischen Rouse- und Reptationsverhalten. Auch Rubio et al. [RSLF02] fanden für dilute Lösungen Exponenten größer als 1, die sich mit zunehmender Konzentration  $\alpha = 2$  annäherten. Paul, Binder et al. [PBHK91] konnten schließlich das Einsetzen der Reptation für große Kettenlängen - ebenso wie das Rouseverhalten für kleine Kettenlängen - bestätigen. Interessanterweise finden sich in dieser Arbeit und in [BP97] Auftragungen von  $\mathcal{D}/\mathcal{D}_0$  gegen  $\mathcal{S}^2$ . Der Abfall von  $\mathcal{D}/\mathcal{D}_0$  ist relativ schwach; er bewegt sich fast im Rahmen unserer Ergebnisse bei direkter Auswertung in  $d = 3$  und überstreicht definitiv nicht mehrere Dekaden, so daß ein Potenzgesetz unwahrscheinlich erscheint.

Eine besonders interessante Bestätigung unserer Ergebnisse sind die Arbeiten von J. Scott Shaffer [Sha94], der Diffusion in einer Polymerschmelze mit EV-Wechselwirkung simulierte und dabei insbesondere die Effekte der Topologie zum Gegenstand seiner Untersuchung machte, indem er wahlweise das gegenseitige Durchdringen der Ketten bei nahezu gleichbleibenden Systemparametern zuließ oder abschaltete. Dabei wurde eindrucksvoll klar, daß für selbstvermeidende Phantomketten das rouseartige Verhalten unabhängig von ihrer Länge bestehen bleibt. Wurde das Überkreuzen ausgeschlossen, ergab sich bei fast unveränderter Segmentmobilität ein reptationsartiges  $N^{-2}$ -Verhalten für längere Ketten. Weitere Untersuchungen zu den Relaxationszeiten [Sha95] unterstützten die These, daß im einen Fall Rouse-Dynamik, im anderen Fall tatsächlich Reptation das dominierende Bewegungsmodell vorstellt.

## 4.5 Fazit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit lag darin, eine Lücke in der Literatur zu schließen: Die Konsequenzen der reinen Excluded-Volume-Wechselwirkung für die Dynamik einer semidiluten Lösung sollten abgeklärt werden.

Dazu wurden mit der Strukturfunktion in Baumnäherung und der Tracerdiffusionskonstante in Ein-Schlaufen-Näherung zwei wichtige Observable berechnet. Neben dem Aufbau der Vielketten-Störungstheorie war die genaue Kenntnis der Rouse-Strukturfunktion und ihrer Laplace- und Fouriertransformierten auf dem gesamten interessanten Parametergebiet erforderlich und ist meines Wissens hier zum ersten Mal verfügbar gemacht worden. In einigen Grenzfällen konnten näherungsweise geschlossene Ausdrücke angegeben werden, die mit ggf. vorhandenen Literaturangaben übereinstimmten. Die vorhergesagten [Gen67] oder bereits gemessenen [AG76] Potenzgesetze für die Halbwertsbreite konnten bestätigt werden.

Was die kollektive Diffusionskonstante anging, so konnten im Rahmen der Baumnäherung keine Aussagen zum vorhergesagten Potenzgesetz in der Dichte gemacht werden. Die Resultate fügten sich jedoch gut in vorhandene Prognosen auf gleichem Niveau ein und stimmten qualitativ mit vorliegenden Messungen im semidiluten Bereich [ERHL82] überein, die somit das modifizierte Rouse-Modell stützen.

Aussagekräftiger bezüglich der Existenz von Potenzgesetzen ist die Ein-Schlaufen-Näherung. Die Rechnungen für die Tracer-Diffusionskonstante sprechen gegen ein

#### 4 Auswertung

Potenzgesetz in der Dichte und deuten auf ein rouseartiges Verhalten in der Kettenlänge. Konzentrations- und Überlappabhängigkeit sind relativ schwach ausgeprägt.

Der Vergleich mit der Literatur ergibt Belege für die Existenz eines Bereiches, in dem unsere Annahmen gültig sind. Dort fällt  $\mathcal{D}$  nur schwach mit der Konzentration bzw. dem Überlapp und dem Kettenlängenverhältnis ab. Viele Messungen sprechen für Potenzgesetze in der Kettenlänge, deren Exponenten je nach Konzentration zwischen dem zimmartigen Wert  $0.5 - 0.6$  und dem reptationsähnlichen  $2$  variieren. Dazwischen fügt sich oft auch ein Bereich mit einem Exponenten um  $1$  ein. Ob ein solches Potenzgesetz in der Konsequenz des Excluded-Volume-Effekts aufzufassen ist oder als Crossoververhalten durch das Zusammenspiel der verschiedenen Wechselwirkungen entsteht, ist nicht eindeutig.

Wir hoffen, daß weitere Messungen und Simulationen dieser interessanten Frage nachgehen werden.

# A Anhang

## A.1 Aufstellen des Erzeugenden Funktional

Die Berechnung von  $\mathcal{Z}_0^{(1)}[\{\mathbf{h}\}, \{\tilde{\mathbf{h}}\}]$  mit expliziter Gleichgewichtsmittelung erfordert einige zusätzliche Schritte. Hauptgrund dafür ist die exponierte Rolle des Anfangszeitpunktes, welche die Quasi-Diagonalität in der Zeit zerstört. Die beiden Vorgehensweisen sollen in der Folge knapp umrissen werden. Dabei werden in beiden Fällen die orthogonale Transformationsmatrix

$$U_{jk} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \frac{1}{1 + \delta_{j,0}(\sqrt{2} - 1)} \cos\left(\pi j \frac{k + 1/2}{n+1}\right) \quad (\text{A.1})$$

und die Diskretisierung der Zeit  $t = \Delta t \cdot \tau$  benötigt.

### Übliche Vorgehensweise:

- Die Berücksichtigung der Anfangswerte findet, wie im Haupttext erläutert, durch die Verlegung des Anfangszeitpunktes  $\tau_{<} \rightarrow -\infty$  statt; damit liegt zu jeder endlichen Zeit thermodynamisches Gleichgewicht vor. Die Zeitintegrationen erstrecken sich von  $-\infty$  bis  $\infty$ . (Dabei handelt es sich um ein rechentechnisch zweckmäßiges und physikalisch zulässiges, aber keinesfalls verpflichtendes Vorgehen.)
- Im Exponenten steht eine quadratische Form in den  $\mathbf{r}_k(\tau)$ , die durch die Matrix  $U$  vom Ortsraum (Segment  $k$  auf der Kette) auf Segmentmoden

$$\mathbf{s}_j(\tau) = \sum_{k=0}^n U_{jk} \mathbf{r}_k(\tau) \text{ und } \tilde{\mathbf{s}}_j(\tau) = \sum_{k=0}^n U_{jk} \tilde{\mathbf{r}}_k(\tau) \quad (\text{A.2})$$

(fourier-)transformiert wird. Auch die Felder  $\mathbf{h}_k, \tilde{\mathbf{h}}_k$  werden transformiert, so daß die Quellterme wegen der Orthogonalität von  $U$  forminvariant bleiben. Wegen Gleichzeitigkeit aller Ausdrücke haben wir damit Diagonalität bis auf die Zeitableitung erreicht.

- Es folgt eine Fouriertransformation vom Zeit- in den Frequenzraum; dadurch wird die Ableitung zu einer Multiplikation mit  $\omega$ , und wir haben Diagonalität auch im Frequenzraum erzielt. Dieser Schritt kann mit dem vorangegangenen vertauscht werden.

- Die  $\mathbf{s}_j(\omega)$  und  $\tilde{\mathbf{s}}_j(\omega)$  werden ausintegriert.
- Schließlich findet eine doppelte Rücktransformation in den Zeit- und Ortsraum statt; am entstehenden Ausdruck lassen sich - ebenso wie an (2.58) - nach Rückkehr zu kontinuierlichen Zeiten  $G_{kk'}(t, t')$  und  $R_{kk'}(t - t')$  ablesen:

$$\begin{aligned} G_{kk'}(t, t') &= \frac{\gamma_0}{n+1} \left( \frac{e^{-\eta|t-t'|}}{\eta} + |t-t'| \right) + \hat{G}_{kk'}(|t-t'|), \\ \hat{G}_{kk'}(|t-t'|) &= -\frac{\gamma_0}{n+1} |t-t'| + \gamma_0 \sum_{j=1}^n U_{jk} U_{jk'} \frac{e^{-\omega_j|t-t'|}}{\omega_j}, \\ R_{kk'}(t-t') &= i\Theta(t-t') \left( \frac{1}{n+1} + \sum_{j=1}^n U_{jk} U_{jk'} e^{-\omega_j|t-t'|} \right), \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

$$\text{wobei } \omega_j = \frac{2\gamma_0}{l^2} \sin^2 \left( \frac{\pi j}{2(n+1)} \right). \quad (\text{A.4})$$

Die Regularisierung der Nullmode durch den Parameter  $\eta$  läuft darauf hinaus, das Polymer wie auf S. 22 beschrieben in ein harmonisches Potential  $\mathcal{H}_\Omega = \frac{R_{cm}^2(t)}{2L}$  einzubringen [Mül99b, Ebe94], das im thermodynamischen Limes  $L = \Omega^{1/d} \rightarrow \infty$  verschwindet (s. weiter unten).

### Abgewandelt:

- Ausgangspunkt ist (2.52); die Integrationen erstrecken sich lediglich über das Intervall  $[\tau_<, \tau_>]$ . Zur Vereinfachung wird  $\tau_< = 0$  gesetzt, was wegen Translationsinvarianz in der Zeit möglich ist.
- Wiederum wird mit  $U_{jk}$  auf Segment-Eigenmoden transformiert. Im Gegensatz zum vorher Dargestellten stört jedoch nicht nur die Zeitableitung die Diagonalität in der Zeit, so daß sich die Fouriertransformation auf den Frequenzraum erübrigt. Ihr stünde ohnehin die Beschränkung auf das endliche Intervall entgegen.
- Die  $\tilde{\mathbf{s}}_j(\tau)$  werden ausintegriert.
- Man wendet sich den  $\mathbf{s}_j(\tau)$  für Zeiten zwischen  $\tau = 1$  und  $\tau_> - 1$  zu. In der bilinearen Form  $\sum_{j=0}^n \sum_{\tau, \tau'=1}^{\tau_>-1} \mathbf{s}_j(\tau) \mathbf{B}_j(\tau, \tau') \mathbf{s}_j(\tau')$  koppelt die Matrix

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_j(\tau, \tau') &= (1 + \alpha_j^2) \delta_{j,j'} - \alpha_j (\delta_{\tau', \tau-1} + \delta_{\tau', \tau+1}), \\ \alpha_j &= 1 - \frac{\gamma_0 \Delta t}{2l^2} \Lambda_j, \quad \Lambda_j = 4 \sin^2 \left( \frac{\pi j}{2(n+1)} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

die Segmentmoden zu verschiedenen Zeiten aneinander. Über

$$\int_{-\infty}^{\infty} \prod_{i=1}^M dx_i \exp \left( -\frac{1}{2} \sum_{ij} x_i \mathbf{B}_{ij} x_j + \sum_j x_j y_j \right) = \frac{(2\pi)^{M/2}}{(\det \mathbf{B})^{1/2}} \exp \left( \frac{1}{2} \sum_{ij} y_i \mathbf{B}_{ij}^{-1} y_j \right)$$



werden die betreffenden  $\mathbf{s}_j$  ausintegriert. Dabei gilt  $M = d(\tau_{>} - 1)(n + 1)$ . Außerdem benutzt man

$$\mathbf{B}^{-1} = \frac{1}{\det \mathbf{B}} \mathbf{B}^{adj}$$

(z.B. [BW90]) sowie  $\det \mathbf{B} = (2\gamma_0 \Delta t)^{-d(\tau_{>} - 1)(n+1)} \Delta_j(\tau_{>} - 1)$ . Durch vollständige Induktion läßt sich zeigen:

$$\Delta_j(n) = \frac{1 - \alpha_j^{2(n+1)}}{1 - \alpha_j^2}.$$

- Dann werden die  $s_j(\tau_{>})$  und anschließend die  $s_j(0)$  ausintegriert; aus der Integration der Nullmode  $j = 0$  ergibt sich eine impulserhaltende Deltafunktion. Ein Vorfaktor  $\prod_{j=1}^n \Lambda_j^{-d/2}$  vereinfacht sich wegen  $\prod_{j=1}^{n-1} \sin\left(\frac{\pi j}{n}\right) = 2^{1-n} n$  [PBM86] zu  $(n + 1)^{-d/2}$ .
- Nach Zusammenfassung der entstandenen Terme wird wieder zu kontinuierlichen Zeiten übergegangen:  $\Delta t \rightarrow 0$ . Hierdurch entfallen einige Terme; außerdem kann der Ausdruck  $(1 - \omega_j \Delta t)^{(\tau - \tau')}$  im Limes in eine Exponentialfunktion überführt werden. Es muß zwischen den Fällen  $\tau > 0$  und  $\tau \geq 0$  unterschieden werden; übersetzt in die Integralschreibweise werden sie mit  $\int_{0+}$  und  $\int_{0-}$  bezeichnet. Im Diskreten ist hier  $\Theta(0) = 1$  erforderlich.
- Response- und Greensfunktionen können abgelesen werden (Gl. (2.59), vgl. auch Gl. (A.3)):

$$\begin{aligned} G_{kk'}(t, t') &= \frac{\gamma_0}{n+1}(t + t') + \hat{G}_{kk'}(|t - t'|), \\ \hat{G}_{kk'}(|t - t'|) &= -\frac{\gamma_0}{n+1}|t - t'| + \gamma_0 \sum_{j=1}^n U_{jk} U_{jk'} \frac{e^{-\omega_j |t - t'|}}{\omega_j}, \\ R_{kk'}(t - t') &= i\Theta(t - t') \left( \frac{1}{n+1} + \sum_{j=1}^n U_{jk} U_{jk'} e^{-\omega_j |t - t'|} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Für die Thetafunktion gilt im Kontinuierlichen wieder die übliche Konvention  $\Theta(0) = 0$ .

Während die Responsefunktionen bei beiden Vorgehensweisen übereinstimmen, unterscheiden sich die Greensfunktionen in ihren Nullmoden, die nach (A.1), (A.2) und (2.54) über  $\mathbf{s}_0(t) = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \sum_k \mathbf{r}_k(t) = \sqrt{n+1} \mathbf{R}_{cm}(t)$  an das Schwerpunktsverhalten gekoppelt sind. Die Diskrepanz reflektiert lediglich die unterschiedliche Behandlung der Schwerpunktsbewegung durch die beiden Methoden der Mittelung. Sobald jedoch spezifiziert wird, wie die Ketten aneinander koppeln, verschwinden die Nullmoden, und es bleiben nur die zeitumkehrinvarianten Anteile  $\hat{G}$  übrig. Auch im ersten Falle kann danach der thermodynamische Limes  $L \rightarrow \infty$

gefahrlos gebildet werden. In gewisser Weise übernehmen übrigens auch dort die Nullmoden letztlich die Impulserhaltung - dies erfordert den thermodynamischen Limes über

$$\exp\left(-\frac{\gamma_0}{2\eta(n+1)}(\mathbf{q} + \mathbf{q}')^2\right) \xrightarrow{TDL} \left(\frac{2\eta(n+1)}{\gamma_0}\right)^{d/2} \delta^d(\mathbf{q} + \mathbf{q}')$$

und  $\tilde{\eta} = \eta(n+1) = 2\pi\gamma_0\Omega^{-2/d}$ . Leider sind auf diese Weise nur Systeme aus wenigen Ketten zugänglich, die man per Hand verknüpfen kann, und wir haben keine Möglichkeit gefunden, das Verfahren für Mehrkettensysteme effektiv zu implementieren. Hinzu kommt, daß  $\eta$  eine neue Zeitskala und über den Zusammenhang zwischen  $\tilde{\eta}$  und  $\Omega$  auch eine neue, zudem noch kettenlängenabhängige Längenskala hineinbringt, so daß zusätzliche Aufmerksamkeit erforderlich wird, um die Limiten korrekt durchzuführen.

Die eigentliche physikalische Größe ist ohnehin das zeitlich translationsinvariante  $\hat{G}$ , das der Bewegungsgleichung

$$\frac{d}{dt}\hat{G}_{kk'}(t-t') = i\gamma_0(R_{kk'}(t-t') - R_{kk'}(t'-t)) \quad (\text{A.7})$$

bzw. im Frequenzraum

$$\tilde{G}_{kk'}(\omega) = \frac{\gamma_0}{\omega}(\tilde{R}_{kk'}(-\omega) - \tilde{R}_{kk'}(\omega)) \quad (\text{A.8})$$

oder, laplacetransformiert,

$$\tilde{G}_{kk'}(\sigma) = \frac{1}{\sigma}(\hat{G}_{kk'}(0) + i\gamma_0\tilde{R}_{kk'}(\sigma)) \quad (\text{A.9})$$

genügt und damit Auskunft über die Reaktion auf eine Störung bzw. über zeitliche Korrelationen im System gibt. Im Gegensatz dazu beschreibt die Nullmode in (A.6) die absolute Bewegung im Bezugssystem.

## A.2 Kettenkonzentration $c_p$ in 1 Loop

Das Ziel des folgenden Abschnitts liegt darin, eine Herleitung von Gl. (3.10) im Rahmen unseres Formalismus zu umreißen. In Übereinstimmung mit der Zustandsgleichung  $c_{pN}(\mu_N)$  aus [Sch99b] werden wir dabei feststellen, daß  $c_{pN}$  im wesentlichen durch die Summe aller denkbaren zusammenhängenden Diagramme mit einer ausgezeichneten Kette gegeben ist; Unterstrukturen innerhalb dieser Diagramme lassen sich nach Summation zu Faktoren von  $c_{pN}$  und  $c_{pn}$  zusammenfassen.

Um konsistent mit der bisherigen Notation zu bleiben, berechnen wir  $c_{pN}$  nicht mit Hilfe der freien Energie, sondern wählen auf der Suche nach einem expliziten Ausdruck den Zugang über die statische Größe

$$S_j^{(m)}(\mathbf{q}) = \langle e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j^{(m)}} \rangle, \quad (\text{A.10})$$

wobei Kette  $m$  die Länge  $N$  habe. Die Begründung hierfür ist wie folgt: Weil nach Gl. (2.22)  $\hat{\rho}_{\hat{m}}(\mathbf{r}) = \sum_{0 < j < n_{\hat{m}}} \delta^d(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j^{(\hat{m})})$  die lokale Segmentdichte der Kette  $\hat{m}$  beliebiger Länge ist, liefert die Summe über alle Ketten die lokale Segmentdichte  $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{\hat{m}} \hat{\rho}_{\hat{m}}(\mathbf{r})$ . Ihr Erwartungswert im thermodynamischen Limes gibt die mittlere Segmentkonzentration wieder. Wegen Translationsinvarianz gilt

$$c = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{\Omega} \int d^d r \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{\Omega} \langle \sum_{\hat{m}} \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j^{(\hat{m})}} \rangle|_{\mathbf{q}=\mathbf{0}} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\hat{m}} \sum_j S_j^{(\hat{m})}|_{\mathbf{q}=\mathbf{0}}. \quad (\text{A.11})$$

Gleichzeitig haben wir nach (2.24)  $c = N c_{pN} + n c_{pn}$ . Man kann also  $c_{pN}$  über  $S_j^{(m)}$  berechnen, indem man die Störungsreihe für den Fall eines Impulseinschubes in einer Kette der Länge  $N$  aufstellt und über alle Ketten - nicht aber die Segmente - summiert.

Mit Hilfe der Kurzschreibweise (3.7) für Kombinationen aus Greensfunktionen resultiert der Ausdruck

$$\begin{aligned} \sum_{m=1}^{M_N} S_j^{(m)}(\mathbf{q}) &= \sum_{M'_N=1}^{M_N} \sum_{M'_n=0}^{M_n} \frac{1}{(M'_N-1)! M'_n!} \frac{e^{\mu_n M'_n + \mu_N M'_N}}{(4\pi l^2)^{d/2(M'_N+M'_n)}} \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(-\frac{u_0}{2}\right)^{\nu} \frac{1}{\nu!} \\ &\quad \sum_{\{m_N\}} \sum_{\{m_n\}} \sum_{\{k, k'\}_{\{p\}}} \int \prod_{\hat{m}}^{M'_N+M'_n} \left( (2\pi)^d \delta^d(\mathbf{q} \delta_{\hat{m}m} + \sum_{\sigma} \mathbf{p}_{\sigma} (\delta_{\hat{m}m_{\sigma}} - \delta_{\hat{m}m'_{\sigma}})) \right) \\ &\quad \exp \left( -\frac{q^2}{2} G_{jj}(0) - \sum_{\sigma} \mathbf{q} G^{(2)}(\sigma) \mathbf{p}_{\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \mathbf{p}_{\sigma} G^{(4)}(\sigma, \sigma') \mathbf{p}_{\sigma'} \right). \quad (\text{A.12}) \end{aligned}$$

Im Grenzfall  $M_N, M_n \rightarrow \infty$  und mit  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  kann ihm durch Vergleich mit (A.11)  $c_{pN}$  (Gl. (3.3)) entnommen werden:  $\sum_m S_j^{(m)}(\mathbf{0}) = (2\pi)^d \delta^d(0) c_{pN}$ . Mit der formalen Umschreibung  $\Omega^{-1} = (2\pi)^d \delta^d(0)$  folgt

$$\begin{aligned} c_{pN} &= \frac{1}{\Omega} \sum_{M'_N=1}^{\infty} \sum_{M'_n=0}^{\infty} \frac{1}{M'_n! (M'_N-1)!} \frac{e^{\mu_N M'_N + \mu_n M'_n}}{(4\pi l^2)^{d(M'_N+M'_n)/2}} \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(-\frac{u_0}{2}\right)^{\nu} \frac{1}{\nu!} \\ &\quad \sum_{\{m\}} \sum_{\{k\}_{\{p\}}} \int \prod_{\hat{m}} \left( (2\pi)^d \delta^d \left( \sum_{\kappa} \mathbf{p}_{\kappa} (\delta_{\hat{m}m_{\kappa}} - \delta_{\hat{m}m'_{\kappa}}) \right) \right) e^{-\frac{1}{2} \sum_{\mu, \mu'} \mathbf{p}_{\mu} G^{(4)}(\mu, \mu') \mathbf{p}_{\mu'}}. \quad (\text{A.13}) \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck kann leicht auf  $c_{pn}$  übertragen werden.

Einen beispielhaften Beitrag zur Kumulante aus (A.12) zeigt Abb. A.1. Sowohl  $c_{pN}$  als auch  $c_{pn}$  sollen nun mit Unterstrukturen identifiziert werden. Wir präparieren dazu aus der Kumulante den irreduziblen Anteil, der durch den Einschub ausgezeichnet ist, heraus. Im Beispiel ist dies die Struktur, die in Abb. A.2 nach Entfernen der Anhängsel (vgl. Abb. 3.1) übrigbliebe.

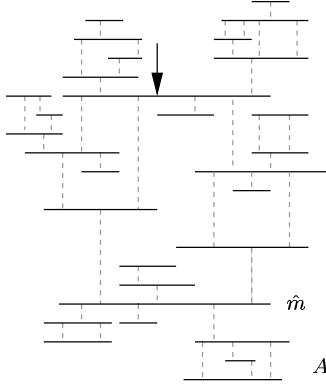


Abb. A.1: Beitrag zur Kumulante

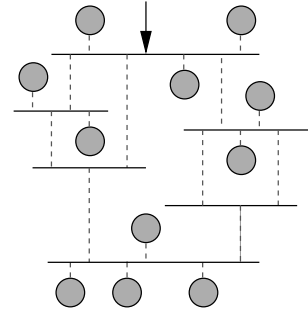


Abb. A.2: Partiiell aufsummierte Beiträge

$M_{rN}$  von den  $M_N$  Ketten der einen und  $M_{rn}$  von den  $M_n$  Ketten der anderen Länge befinden sich in diesem irreduziblen Kumulantenanteil, im folgenden Hauptteil genannt, und sind je nach Loopzahl  $\mathcal{L}$  wegen (3.11) durch  $\nu_r = \mathcal{L} + M_{rN} + M_{rn} + 1$  irreduzible Vertizes miteinander verknüpft. Die restlichen Ketten stecken in Strukturen, die nur durch reduzible Vertizes mit dem ausgezeichneten irreduziblen Anteil verbunden sind, selbst aber irreduzible Anteile enthalten dürfen (wie z.B. die Struktur A aus Abb. A.1).

Greifen wir uns exemplarisch eine der  $M_{rN}$  Ketten des Hauptteils heraus, z.B. Kette  $\hat{m}$  aus Abb. A.1. An dieser Kette mögen  $\hat{\nu}$  solcher Gebilde hängen. Ein bestimmtes davon bestehe nun aus  $M_{N1/n1}$  Ketten der Länge  $N$  respektive  $n$  sowie  $\nu_1$  Vertizes. Schreiben wir unseren Störungsausdruck mit den korrekten kombinatorischen Faktoren hierauf um und führen die zugehörigen Summationen für die Unterstrukturen aus, finden wir in der Tat im Limes unendlicher Kettenzahl die Kettenkonzentration  $c_{pN}$  bzw.  $c_{pn}$  aus Gl. (A.13) wieder - je nachdem, ob der reduzible Vertex innerhalb der angehängten Unterstruktur an einer Kette der Länge  $N$  oder  $n$  ansetzt. Hierüber und über die Segmente, auf denen das Vertexende in der Unterstruktur ansetzt, muß noch summiert werden, was insgesamt auf  $Nc_{pN} + nc_{pn} = c$  führt. Damit ist die übersummierte Struktur wie zu erwarten als Dichteinsert (mit Impuls Null) identifiziert, und wir übernehmen die graphische Darstellung aus Abb. 3.2. Alle Diagramme vom Typ der Abb. A.1 zusammen ergeben also ein Diagramm vom Typ A.2. Außerdem muß noch über die Segmente für den Vertexanfang auf der ausgewählten Kette aus dem Hauptteil summiert werden, dies bedingt in diesem Falle einen zusätzlichen Faktor  $N$ . Da Vertexanfang und -ende spezifiziert wurden, entfällt auch der Faktor  $1/2$ . Weil jeder Vertex selbst einen Faktor  $(-u_0)$  beisteuert, liefern die  $\hat{\nu}$  ununterscheidbaren Einschübe auf der betrachteten Kette einen Beitrag  $\frac{1}{\hat{\nu}!}(-u_0 c N)^{\hat{\nu}}$ . Nach Aufsummation aller möglichen Zahlen von Einschüben stellt man fest, daß die Kette zusätzlich zum Faktor  $e^{\mu_N}$  noch einen Faktor  $e^{-u_0 c N}$  erworben hat: Die endliche Konzentration führt allgemein zu einer Verschiebung des chemischen Potentials,  $\mu_m \rightarrow \mu_m - u_0 c n_m$ . Mit

der bekannten Beziehung

$$c_p^0(m) = \frac{e^{\mu_m - u_0 c n_m}}{(4\pi l^2)^{d/2}} \quad (\text{A.14})$$

[Sch99b] für die Treenäherung der Kettenkonzentration kann gezeigt werden, daß jede Kette aus dem Hauptteil mit einem Faktor  $c_{pN}$  bzw.  $c_{pn}$  versehen ist; in den Diagrammen werden die reduziblen Anteile dann nicht mehr aufgeführt, und der Index  $r$  erübrigt sich.

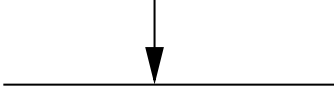


Abb. A.3: 0-Loop-Beitrag

Zu unterster Ordnung ( $\mathcal{L} = 0$ ) setzt man nach (3.11)  $M_N + M_n = \nu + 1$ . Weil erforderlich ist, daß die Vertizes entweder äußeren Impuls führen oder irreduzibel sind, bleibt nur das Diagramm aus Abb. A.3 übrig, und man reproduziert naturgemäß das unspektakuläre Ergebnis

$$\sum_{m=1}^{M_N} S_j^{(m)}(\mathbf{q})|_{\mathbf{q}=0} = (2\pi)^d \delta^d(\mathbf{0}) c_{pN}^0 (1 + \mathcal{O}(1L)) . \quad (\text{A.15})$$

Der 1-Loop-Term mit  $M = V$  lautet

$$\begin{aligned} & \sum_{M_N=1}^{\infty} \sum_{M_n=1}^{\infty} \frac{1}{(M_N - 1)! M_n!} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\delta_{M_N+M_n,\nu}}{\nu!} \left(-\frac{u_0}{2}\right)^{\nu} (c_{pN}^0)^{M_N} (c_{pn}^0)^{M_n} \\ & \sum_{\{m\}} \sum_{\{k,k'\}} \prod_{\hat{m}} \left( (2\pi)^d \delta^d(\mathbf{q} \delta_{\hat{m},m} + \sum_{\mu} \mathbf{p}_{\mu} (\delta_{\hat{m},m_{\mu}} - \delta_{\hat{m},m'_{\mu}})) \right) \\ & \cdot \exp \left( -\frac{q^2}{2} G_{jj,m}(0) - \sum_{\mu} \mathbf{q} G^{(2)}(\mu) \mathbf{p}_{\mu} - \frac{1}{2} \sum_{\mu,\mu'} \mathbf{p}_{\mu} G^{(4)}(\mu, \mu') \mathbf{p}_{\mu'} \right) . \quad (\text{A.16}) \end{aligned}$$

Dieses Zwischenergebnis kann direkt auf  $S_{jj'}^{(m)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t)$  und - mit kleinen Korrekturen in der Kombinatorik - auch auf  $S_{jj'}^{(m,m')}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t)$  übertragen werden. Setzen wir jetzt wieder  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ , erhalten wir die Ein-Loop-Korrekturen zur Kettenkonzentration. Gl. (A.16) beinhaltet noch alle Möglichkeiten, sämtliche Ketten und Vertizes auf ein Diagramm der Form von Abb. A.4 zu verteilen.

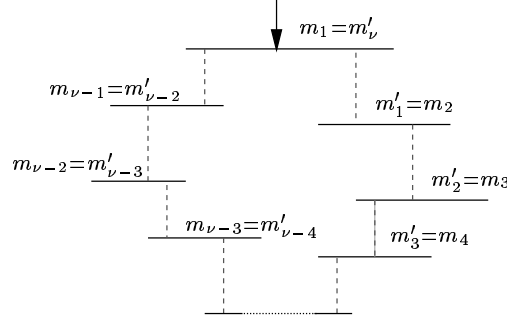


Abb. A.4: Beschriftetes 1-Loop- Diagramm

Da jede dieser Möglichkeiten auf dasselbe numerische Resultat führt, legen wir uns zur Vereinfachung auf eine exemplarische Zählweise fest und multiplizieren mit dem erforderlichen kombinatorischen Faktor. (Die unterbrochene Polymerlinie soll für nicht explizit eingezeichnete weitere Ketten stehen.) Nun birgt diese Vorgehensweise, naiv durchgeführt, die Gefahr, daß beschriftete Diagramme, die jeweils nur einmal im Störungsausdruck auftauchen, mehrfach gezählt werden. Dem trägt man durch Division mit einem entsprechenden Symmetriefaktor Rechnung.

Zunächst verteilen wir die Vertizes auf die in Abb. A.4 dargestellte Weise und legen ihre Anfangs- und Endpunkte fest; dies ist eine von  $2^\nu \nu!$  Möglichkeiten, so daß der gleichlautende Faktor im Nenner von Gl. (A.16) entfällt. Außerdem bleibt von der Kettensumme  $\sum_{\{m,m'\}} = \sum_{m_1 \dots m_\nu} \sum_{m'_1 \dots m'_\nu}$  durch die Festlegungen

$$m_1 = m'_\nu ; m'_{\mu-1} = m_\mu , 1 \leq \mu \leq \nu \quad (\text{A.17})$$

nur die Summe  $\sum_{m_1 \dots m_\nu}$  übrig. Zählt man noch alle Möglichkeiten durch, die Ketten zu beschriften, kommt ein zusätzlicher Faktor  $(M_N + M_n)! = \nu!$  ins Spiel.

Ein Teil dieser Möglichkeiten führt aber nicht auf neue Diagramme: Zum einen spielt es keine Rolle, ob man den abgeschirmten Vertex links- oder rechtsherum durchläuft, solange zwischen den beiden Ansatzpunkten keine Zeitdifferenz vorliegt. Diese Überzählung muß durch einen Symmetriefaktor  $1/2$  kompensiert werden. Zum anderen müssen wir durch  $\nu$  teilen, weil es keine Rolle spielen darf, welche Kette auf dem geschlossenen Ring die erste ist.

Wegen  $m = m_1 = m'_\nu$  sowie (3.13)

$$G_{jk,m}(t, t') = \frac{\gamma_0}{n_m + 1} (t + t') + \hat{G}_{jk,m}(t - t') \quad (\text{A.18})$$

aus (2.59) und mit der Abkürzung (3.14)

$$D_{jk,m}(t) = \frac{1}{2} (\hat{G}_{jj}(0) + \hat{G}_{kk}(0) - 2\hat{G}_{jk}(t)) \quad (\text{A.19})$$

gilt

$$\sum_{\mu, \mu'=1}^{\nu} G^{(4)}(\mu, \mu') = 2 \sum_{\mu=2}^{\nu} D_{k_\mu k'_{\mu-1}, m_\mu}(0) + 2D_{k_1 k'_\nu, m}(0) . \quad (\text{A.20})$$

Außerdem sei an die bereits aus (3.16) bekannte Schreibweise

$$S_0(p^2, t, n_m) = \sum_{j,j'=1}^{n_m-1} e^{-p^2 D_{jj'}(t)} \quad (\text{A.21})$$

für die (ungestörte) Rouse-Strukturfunktion erinnert. In dieser Notation ist der Beitrag der ersten Schlaufenordnung gegeben durch

$$(2\pi)^d \delta^d(\mathbf{0}) \left( -\frac{u_0}{2} c_{pN}^0 \right) \int_p S_0(p^2, 0, N) \sum_{\nu=1}^{\infty} (-u_0)^\nu \sum_{M_N=0}^{\nu} \binom{\nu}{M_N} \\ (c_{pN}^0 S_0(p^2, 0, N))^{M_N} (c_{pn}^0 S_0(p^2, 0, n))^{\nu-M_N} . \quad (\text{A.22})$$

Zusammen mit dem Ergebnis aus der Baumnäherung erhalten wir also

$$c_{pN} = c_{pN}^0 \left( 1 - \frac{u_0}{2} \int_p \frac{S_0(p^2, 0, N)}{1 + u_0(c_{pN}^0 S_0(p^2, 0, N) + c_{pn}^0 S_0(p^2, 0, n))} + \mathcal{O}(2\mathcal{L}) \right) \quad (\text{A.23})$$

in Übereinstimmung mit dem bekannten Resultat aus der Statik [Sch99b].

## A.3 Zu $\tilde{\tilde{L}}_0$

Die Funktionen  $G_{kk'}(t, t')$  bzw.  $\hat{G}_{kk'}(t - t')$  und  $R_{kk'}(t - t')$  aus (A.3) liegen i.a. nur als Reihe vor. Lediglich die Laplace- bzw. Fouriertransformierten lassen sich mit Hilfe der Poissontransformation, für eine Funktion  $f$  definiert als

$$\sum_{j=-\infty}^{\infty} f(j) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-2\pi i m y} f(y) , \quad (\text{A.24})$$

im Limes der kontinuierlichen Kette (CCL für Continuous Chain Limit) auf eine geschlossene Form bringen:

$$\tilde{R}_{kk'}(\sigma) = \int_0^{\infty} dt e^{-\sigma t} R_{kk'}(t) \quad (\text{A.25}) \\ \xrightarrow{\text{CCL}} \frac{s_0}{\Gamma_0(n+1)} \frac{i}{\pi \sqrt{z}} \frac{\cosh(\pi \sqrt{z}(x + x' - 1)) + \cosh(\pi \sqrt{z}(|x - x'| - 1))}{\sinh(\pi \sqrt{z})}$$

Mit Hilfe von Gl. (A.9) könnte man damit auch die Greensfunktion geschlossen darstellen. Bei der Rücktransformation auf den Zeitraum hätte man es jedoch wieder mit einer unendlichen Summe von Residuen zu tun. Das Ziel eines geschlossenen Ausdrucks für  $\hat{G}$  im Zeitraum ist damit von neuem in weite Ferne gerückt.

Zur konkreten Auswertung muß (4.10) also genähert werden. Dabei werden die folgenden Abschätzungen hilfreich sein.

Reihenentwicklung der Errorfunktion:

$$\begin{aligned}\operatorname{erf}(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n z^{2n+1}}{n!(2n+1)} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} z \left\{ 1 - \frac{z^2}{3} + \frac{z^4}{10} - \frac{z^6}{42} + \dots \right\} + \mathcal{O}(z^9) .\end{aligned}$$

Asymptotische Entwicklung:

$$\begin{aligned}\sqrt{\pi} e^{z^2} \operatorname{erfc}(z) &\sim 1 + \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \frac{1 \cdot 3 \cdot (2m-1)}{(2z^2)^m} \quad \left( z \rightarrow \infty, |\arg(z)| < \frac{3\pi}{4} \right) \\ &\sim 1 - \frac{1}{2z^2} + \frac{3}{4z^4} - \mathcal{O}(z^{-6}) .\end{aligned}$$

### A.3.1 Laplacetransformierte

Bei der Auswertung von

$$\tilde{L}_0(Q, z) = \int_0^{\infty} d\tau e^{-z\tau} \int_0^1 ds ds' e^{-Qd(s, s', 2\tau/\pi^2)} , \quad (\text{A.26})$$

werden je nach Zeitbereich verschiedene Schreibweisen für  $d(s, s', 2\tau/\pi^2)$  zugrundegelegt. Nach den einleitenden Bemerkungen wird man bei der Auswertung die Reihe nach einem endlichen Glied abbrechen müssen. Dabei empfiehlt sich für hinreichend große  $\tau$  die aus (4.10) bekannte Formulierung

$$\begin{aligned}d\left(s, s', \frac{2}{\pi^2}\tau\right) &= \frac{2}{\pi}\tau + s^2 + s'^2 - (s + s') + \frac{2}{3} \\ &\quad - \frac{2}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} [\cos(\pi k(s - s')) + \cos(\pi k(s + s'))] \frac{e^{-k^2\tau}}{k^2} ,\end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

die an (2.63) und (3.14) abzulesen ist und offenbar exponentiell in  $\tau$  konvergiert. Im Extremfall läßt man die exponentiell abfallenden Anteile von  $d$  fort und beachtet lediglich den diffusiven Anteil.

Wendet man sich dem Bereich kurzer Zeiten zu, kann (A.27) mit Hilfe der Poissontransformation auf die Reihe

$$d\left(s, s', \frac{2}{\pi^2}\tau\right) = |s - s'| + \frac{2}{\pi}\sqrt{\tau} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left( g\left(\frac{\pi s - s' + 2m}{\sqrt{\tau}}\right) + g\left(\frac{\pi s + s' + 2m}{\sqrt{\tau}}\right) \right) . \quad (\text{A.28})$$

umgeschrieben werden. Hier kommt die Funktion

$$g(y) = \frac{e^{-y^2}}{\sqrt{\pi}} - |y| \operatorname{erfc}(|y|) \quad (\text{A.29})$$



aus (4.13) ins Spiel, die für große  $y$  wie  $e^{-y^2}$  abfällt und deshalb eine schnelle Konvergenz von (A.28) garantiert. Sie ist beschränkt,

$$g(0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \geq g(y) \geq g(\infty) = 0, \quad (\text{A.30})$$

und bei partiellen Integrationen ist die Beziehung  $\frac{d}{dy}g(y) = -\text{erfc}(y)$  hilfreich. Für die verwandte Funktion

$$f(y) = y + g(y) = \frac{e^{-y^2}}{\sqrt{\pi}} + y \text{erfc}(y) \quad (\text{A.31})$$

gilt entsprechend

$$f(0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \quad ; \quad f(y) \rightarrow y \quad (y \rightarrow \infty) \quad ; \quad \frac{d}{dy}f(y) = 1 - \text{erfc}(y). \quad (\text{A.32})$$

Weil die relativen Segmentkoordinaten  $s, s'$  im Intervall  $[0, 1]$  liegen, können die Argumente nur bei  $m = 0$  oder  $m = 1$  (letzteres nur im Falle der Variablen  $s + s'$ ) verschwinden, so daß man mit drei Summengliedern

$$d\left(s, s', \frac{2\tau}{\pi^2}\right) = |s - s'| + \frac{2\sqrt{\tau}}{\pi} \left( g\left(\frac{\pi}{2} \frac{s - s'}{\sqrt{\tau}}\right) + g\left(\frac{\pi}{2} \frac{s + s'}{\sqrt{\tau}}\right) + g\left(\frac{\pi}{2} \frac{s + s' - 2}{\sqrt{\tau}}\right) \right) \quad (\text{A.33})$$

bis auf Korrekturen von  $\mathcal{O}(e^{-1/t})$  schon eine gute Näherung erreicht. Für analytische Betrachtungen ist eine weitere Näherung empfehlenswert, die in (4.15) erwähnt wurde: Die Beschränkung auf den Term mit dem Segmentabstand  $s - s'$  ergibt zunächst  $\tilde{S}_0(Q, \tau) = \int_0^1 ds ds' \exp\left(-\frac{2Q\sqrt{\tau}}{\pi} f\left(\frac{\pi}{2} \frac{s - s'}{\sqrt{\tau}}\right)\right)$ , und nach Umsubstitution von  $s$  auf  $y = \frac{\pi}{2} \frac{s - s'}{\sqrt{\tau}}$  bedeutet dies

$$\frac{2\sqrt{\tau}}{\pi} \int_0^1 ds' \int_{-\frac{\pi s'}{2\sqrt{\tau}}}^{\frac{\pi(1-s')}{2\sqrt{\tau}}} dy \exp\left(-2Q\sqrt{\tau}\pi f(y)\right).$$

Geht man nun von hinreichend kleinen Zeiten aus, daß die Integrationsgrenzen ins Unendliche verschoben werden, verzichtet also auf die Mitnahme jeglicher Kettenendeffekte, so tauchen Zeit und Impuls unter dem Integral nur noch in einer gemeinsamen Skalenvariablen  $Q\sqrt{\tau}$  auf:

$$\tilde{S}_0(Q, \tau) = \frac{4\sqrt{\tau}}{\pi} \int_0^\infty dy \exp\left(-2Q\sqrt{\tau}/\pi f(y)\right). \quad (\text{A.34})$$

Quantitativ brauchbare Ergebnisse werden erst für wirklich große Impulse (entsprechend  $Q \sim 100$ ) erzielt. Dabei scheint sich die Verschiebung der Integrationsgrenzen in gravierenderer Weise auszuwirken als der Verzicht auf weitere Terme.

Die Beschränkung auf den Term mit  $s - s'$  vernachlässigt die Kettenendeffekte und liefert erst für deutlich größere Impulse auch quantitativ brauchbare Ergebnisse. Für Konvergenzabschätzungen stellt (4.15) jedoch ein sehr nützliches Hilfsmittel dar. Dürfen wir eine große Impuls- zusammen mit einer kleinen Zeitvariablen annehmen, so daß  $Q\sqrt{\tau} \gg 1$ , kann (A.34) mit der Abkürzung  $\alpha = \frac{2}{\pi}Q\sqrt{\tau}$  und (A.31) auf

$$\tilde{S}_0(Q, \tau) = \frac{2}{Q} \int_0^\infty dz \exp(-z - \alpha g(z/\alpha))$$

umgeschrieben und die Funktion  $g$  aus (A.29) entwickelt werden. Hierdurch erhält man mit

$$\tilde{S}_0(Q, \tau) = \left( \frac{2\sqrt{\pi\tau}}{Q} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{2}{\pi^{3/2}} Q\sqrt{\tau} \right) \left( 1 + \mathcal{O}((Q\tau)^{-3}) \right), \quad (\text{A.35})$$

(Gl. (4.18)) einen elementaren Ausdruck, dessen Gültigkeit jedoch starken Einschränkungen unterliegt und der sich deswegen nicht für die Laplace- bzw. Fouriertransformation eignet.

Im entgegengesetzten Bereich kleiner Impulse existiert mit

$$\tilde{L}_0(Q, z) \approx \frac{\mathcal{F}^2(\sqrt{Q}/2)}{\left( z + \frac{2}{\pi^2} Q \right)} \quad (\text{A.36})$$

eine simple, auf Gl. (4.11) basierende Abschätzung, deren Ergebnisse etwas unterhalb der exakten Werte liegen, in der Auftragung nach Abb. 4.2 aber quasi mit den dort aufgeführten Kurven übereinstimmen. In anderen Maßstäben verzeichnet man jedoch schon für  $Q = 5$  deutliche Abweichungen. Bei  $Q = 10$  beträgt der Unterschied nahezu 40%. Da wir aber noch eine bzw. zwei zusätzliche Integrationen vom Endergebnis entfernt sind, darf man sich auch für  $Q \lesssim 1$  nicht mit der quantitativen Genauigkeit von (A.36) zufriedengeben.

Für sehr kleine Impulse  $Q \leq 0.01$  hingegen kann (A.36) entwickelt werden, und mit

$$\mathcal{F}(k) = 1 - \frac{2}{3}k^2 + \frac{4}{15}k^4 - \frac{232}{2835}k^6 + \mathcal{O}(k^7) \quad (\text{A.37})$$

ergibt sich

$$\tilde{L}_0(Q, z) \approx \frac{1 - \frac{Q}{3}}{\left( z + \frac{2}{\pi^2} Q \right)}. \quad (\text{A.38})$$

### Laplacetransformierte eines Produkts

Bei der Summation in Abschnitt (4.3.1) wird die Laplacetransformierte eines Produkts benötigt. Wenn  $\int_{-\infty}^\infty d\tau e^{-2x_1\tau} |f(\tau)|^2$  und  $\int_{-\infty}^\infty d\tau e^{-2x_2\tau} |g(\tau)|^2$  für reelle  $x_1, x_2$

konvergieren, ergibt sich [Doe71]

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\tau e^{-z_0\tau} f(\tau) g(\tau) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{x_1-i\infty}^{x_1+i\infty} dz \mathcal{L}(f)(z) \mathcal{L}(g)(z_0 - z) \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_{x_2-i\infty}^{x_2+i\infty} dz \mathcal{L}(f)(z_0 - z) \mathcal{L}(g)(z) . \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

### A.3.2 Fouriertransformierte

Unter der Maßgabe, daß die Ausgangsfunktion  $\tilde{S}_0(Q, \tau)$  für  $\tau < 0$  verschwindet,  $\tilde{S}_0(Q, \tau) \sim \Theta(\tau)$ , läßt sich die (einseitige) Laplacetransformierte mit zunächst rein imaginärem Argument als Fouriertransformierte auffassen. Es empfiehlt sich, zur Konvergenzbeschleunigung einen nichtverschwindenden Realteil durch analytische Fortsetzung einzuführen.

#### Langzeitschreibweise

Weil die Zeit bei dieser Vorgehensweise einen Phasenfaktor erwirbt, muß  $d$  aus (A.27) gemäß (4.24) auf komplexe  $\tau = t e^{\pm i\varphi}$  erweitert werden.  $d$  läßt sich dann ohne weiteres in Real- und Imaginärteil zerlegen,

$$d\left(s, s, \frac{2}{\pi^2} t e^{\pm i\varphi}\right) = d_R\left(s, s', \frac{2}{\pi^2} t, \varphi\right) \pm i d_I\left(s, s', \frac{2}{\pi^2} t, \varphi\right) , \quad (\text{A.40})$$

wie die besonders für hinreichend große Zeiten geeignete Schreibweise

$$\begin{aligned} d_R\left(s, s', \frac{2}{\pi^2} t, \varphi\right) &= \frac{2}{\pi^2} t \cos \varphi + \tilde{g}(s, s') - \frac{4}{\pi^2} \text{cc}(s, s', t, \varphi) , \\ d_I\left(s, s', \frac{2}{\pi^2} t, \varphi\right) &= \frac{2}{\pi^2} t \sin \varphi + \frac{4}{\pi^2} \text{cs}(s, s', t, \varphi) \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

mit

$$\begin{aligned} \tilde{g}(s, s') &= \left(s - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(s' - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1}{6} = s^2 + s'^2 - (s + s') + \frac{2}{3} , \\ \text{cc}(s, s', t, \varphi) &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} \cos(\pi k s) \cos(\pi k s') e^{-k^2 t \cos \varphi} \cos(k^2 t \sin \varphi) \text{ und} \\ \text{cs}(s, s', t, \varphi) &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} \cos(\pi k s) \cos(\pi k s') e^{-k^2 t \cos \varphi} \sin(k^2 t \sin \varphi) \end{aligned} \quad (\text{A.42})$$

zeigt. Damit wird die Fouriertransformierte zu

$$\tilde{L}_0(Q, \pm i z) = \int_0^\infty dt e^{-zt \sin \varphi - \frac{2}{\pi^2} Q t \cos \varphi} \int_0^1 ds ds' e^{-Q[g(s, s') - \frac{4}{\pi^2} \text{cc}(s, s', t, \varphi)]}$$

$$\cdot \left[ \cos \left( \varphi + zt \cos \varphi - Q \left[ \frac{2}{\pi^2} t \sin \varphi + \frac{4}{\pi^2} \text{cs}(s, s', t, \varphi) \right] \right) \right. \\ \left. \mp i \sin \left( \varphi + zt \cos \varphi - Q \left[ \frac{2}{\pi^2} t \sin \varphi + \frac{4}{\pi^2} \text{cs}(s, s', t, \varphi) \right] \right) \right] \quad (\text{A.43})$$

Im Langzeitlimes, bei dem neben dem statischen Beitrag  $\tilde{g}(s, s')$  nur der diffusive Anteil berücksichtigt wird, erhält man:

$$L_R(Q, z) \approx \mathcal{F}^2(\sqrt{Q}/2) \frac{2Q/\pi^2}{(2Q/\pi^2)^2 + z^2}, \\ L_I(Q, z) \approx -\mathcal{F}^2(\sqrt{Q}/2) \frac{z}{(2Q/\pi^2)^2 + z^2}. \quad (\text{A.44})$$

Diese Näherung liefert noch bis über  $Q = 1$  hinaus relativ gute Ergebnisse, weil die vernachlässigten Moden in  $d$  exponentiell in der Zeit abfallen. Für noch kleinere Impulse kann wieder die Entwicklung von  $\mathcal{F}(k)$  aus Gl. (A.37) eingesetzt werden und vereinfacht die Resultate zu

$$L_R(Q, z) \approx \frac{2Q/\pi^2}{(2Q/\pi^2)^2 + z^2} \quad \text{und} \quad L_I(Q, z) \approx -\frac{z}{(2Q/\pi^2)^2 + z^2}. \quad (\text{A.45})$$

### Kurzzeitschreibweise

Für kurze Zeiten wird eine komplexe Variante zu (A.29) benötigt. Man kann beispielsweise die reelle Schreibweise

$$\int_0^\tau da \frac{1}{\sqrt{a}} e^{-z^2/a} = 2\sqrt{\tau\pi} g\left(\frac{z}{\sqrt{\tau}}\right) \quad (\text{A.46})$$

auf  $\tau = t e^{\pm i\varphi}$  ( $t > 0$ ,  $z$  reell) ausdehnen, indem der Phasenfaktor in das komplexe  $\hat{g}$  einbezogen wird:

$$\int_0^\tau da \frac{1}{\sqrt{a}} e^{-z^2/a} = 2\sqrt{t\pi} \hat{g}\left(\frac{z}{\sqrt{t}}, \pm\varphi\right) = 2\sqrt{t\pi} \left( \hat{g}_R\left(\frac{z}{\sqrt{t}}, \varphi\right) \pm i \hat{g}_I\left(\frac{z}{\sqrt{t}}, \varphi\right) \right). \quad (\text{A.47})$$

Dabei sind  $g_R$  und  $g_I$  gegeben durch

$$g_R(x, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2 \cos \varphi) \cos\left(x^2 \sin \varphi + \frac{\varphi}{2}\right) \\ - \frac{2}{\sqrt{\pi}} |x| \int_{|x|}^\infty dy \exp(-y^2 \cos \varphi) \cos\left(y^2 \sin \varphi - \frac{\varphi}{2}\right) \quad \text{und} \\ g_I(x, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2 \cos \varphi) \sin\left(x^2 \sin \varphi + \frac{\varphi}{2}\right) \\ - \frac{2}{\sqrt{\pi}} |x| \int_{|x|}^\infty dy \exp(-y^2 \cos \varphi) \sin\left(y^2 \sin \varphi - \frac{\varphi}{2}\right), \quad (\text{A.48})$$

und es gelten die Beziehungen

$$\begin{aligned} g_R(x, -\varphi) &= g_R(x, \varphi) , \\ g_I(x, -\varphi) &= -g_I(x, \varphi) \text{ und} \\ \hat{g}(0, \pm\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(\pm i \varphi/2) \end{aligned} \quad (\text{A.49})$$

sowie

$$\frac{d\hat{g}(x, \pm\varphi)}{dx} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{\mp i\varphi/2} \int_x^\infty dy e^{-y^2} e^{\mp i\varphi} . \quad (\text{A.50})$$

Auch das asymptotische Verhalten von  $g$ ,  $g(x) \sim e^{-x^2}$  für  $x \rightarrow \infty$ , überträgt sich auf  $g_R$  und  $g_I$ . Für  $\varphi = 0$  reduziert sich  $\hat{g}$  erwartungsgemäß auf  $g$  aus (A.29). Insgesamt gilt damit

$$\begin{aligned} d\left(s, s', \frac{2}{\pi^2} t e^{i\varphi}\right) &= |s - s'| + \frac{2}{\pi} \sqrt{t} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left\{ \hat{g}\left(\frac{\pi}{2} \frac{s + s' + 2m}{\sqrt{t}}, \varphi\right) \right. \\ &\quad \left. + \hat{g}\left(\frac{\pi}{2} \frac{s - s' + 2m}{\sqrt{t}}, \varphi\right) \right\} . \end{aligned} \quad (\text{A.51})$$

### Kurzzeitnäherung in analytischer Fortsetzung

Für kurze Zeiten konvergiert die poissontransformierte Summe (A.51) so schnell, daß es wieder ausreicht, drei Glieder mitzunehmen. Es bietet sich an, auf  $x = \frac{\pi}{2} \frac{s}{\sqrt{t}}$  und ebenso von  $s'$  auf  $x'$  zu transformieren. Mit der Abkürzung

$$Q_1 = \frac{2}{\pi} Q \sqrt{t} \quad (\text{A.52})$$

haben wir dann

$$\begin{aligned} \tilde{S}_0(Q, t e^{\pm i\varphi}) &= \frac{4t}{\pi} \left\{ F_1(Q_1, t e^{\pm i\varphi}) + F_2(Q_1, t e^{\pm i\varphi}) \right\} , \text{ wobei} \\ F_1(Q_1, t e^{\pm i\varphi}) &= \int_0^{\frac{\pi}{2\sqrt{t}}} dx dx' e^{-Q_1 [|x-x'| + \hat{g}(x-x', \pm\varphi)]} \quad \text{und} \\ F_2(Q_1, t e^{\pm i\varphi}) &= \int_0^{\frac{\pi}{2\sqrt{t}}} dx dx' e^{-Q_1 [|x-x'| + \hat{g}(x-x', \pm\varphi)]} \\ &\quad \left[ e^{-Q_1 [\hat{g}(x+x', \pm\varphi) + \hat{g}(x+x'-2\tau, \pm\varphi)]} - 1 \right] . \end{aligned} \quad (\text{A.53})$$

Nach partieller Integration und unter konsequenter Vernachlässigung von Termen der Ordnung  $\mathcal{O}(Q_1 e^{-\pi^2/(2t)})$  erhalten wir:

$$\tilde{S}_0(Q, t e^{\pm i\varphi}) = \mathcal{D}(Q) - \frac{2}{Q^2} (1 - Q) \left[ e^{-\frac{Q_1}{\sqrt{\pi}} \cos \varphi/2} \cos\left(\frac{Q_1}{\pi} \sin \varphi/2\right) - 1 \right]$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{16t}{\pi^{5/2}} \int_0^\infty dx \left( x + \frac{1-Q}{Q_1} \right) \int_x^\infty dy e^{-y^2 \cos \varphi} e^{-Q_1 [x+g_R(x,\varphi)]} \\
& \quad \cdot \cos \left( y^2 \sin \varphi - \varphi/2 - Q_1 g_I(x, \varphi) \right) \\
& + \frac{8t}{\pi^2} \int_0^\infty dx e^{-Q_1 [x+g_R(x,\varphi)]} \int_x^\infty dy \left[ e^{-Q_1 g_R(y,\varphi)} \cos (Q_1 [g_I(x, \varphi) + g_I(y, \varphi)]) \right. \\
& \quad \left. - \cos (Q_1 g_I(x, \varphi)) \right] \\
& \pm i \left( \frac{2}{Q^2} (1-Q) e^{-\frac{Q_1}{\sqrt{\pi}} \cos \varphi/2} \sin \left( \frac{Q_1}{\pi} \sin \varphi/2 \right) \right. \\
& - \frac{16t}{\pi^{5/2}} \int_0^\infty dx \left( x + \frac{1-Q}{Q_1} \right) \int_x^\infty dy e^{-y^2 \cos \varphi} e^{-Q_1 [x+g_R(x,\varphi)]} \\
& \quad \cdot \sin \left( y^2 \sin \varphi - \varphi/2 - Q_1 g_I(x, \varphi) \right) \\
& - \frac{8t}{\pi^2} \int_0^\infty dx e^{-Q_1 [x+g_R(x,\varphi)]} \int_x^\infty dy \left[ e^{-Q_1 g_R(y,\varphi)} \sin (Q_1 [g_I(x, \varphi) + g_I(y, \varphi)]) \right. \\
& \quad \left. - \sin (Q_1 g_I(x, \varphi)) \right] \Bigg) . \tag{A.54}
\end{aligned}$$

Hiermit bekommt man für  $L_R$  und  $L_I$

$$\begin{aligned}
L_R(Q, z) &= \int_0^\infty dt e^{-zt \sin \varphi} \left\{ \mathcal{D}(Q) \cos (zt \cos \varphi + \varphi) - \frac{2}{Q^2} (1-Q) \cdot \right. \\
& \quad \cdot \left[ e^{-\frac{Q_1}{\sqrt{\pi}} \cos \varphi/2} \cos \left( zt \cos \varphi + \varphi - \frac{Q_1}{\sqrt{\pi}} \sin \varphi/2 \right) - \cos (zt \cos \varphi + \varphi) \right] \\
& - \frac{16t}{\pi^{5/2}} \int_0^\infty dx \left( x + \frac{1-Q}{Q_1} \right) \int_x^\infty dy e^{-y^2 \cos \varphi} e^{-Q_1 (x+g_R(x,\varphi))} \\
& \quad \cdot \cos \left( y^2 \sin \varphi + \frac{\varphi}{2} + zt \cos \varphi - Q_1 g_I(y, \varphi) \right) \\
& - \frac{8t}{\pi^2} \int_0^\infty dx e^{-Q_1 (x+g_R(x,\varphi))} \int_x^\infty dy \left[ \cos (zt \cos \varphi + \varphi - Q_1 g_I(x, \varphi)) \right. \\
& \quad \left. - e^{-Q_1 g_R(y,\varphi)} \cos (zt \cos \varphi + \varphi - Q_1 [g_I(x, \varphi) + g_I(y, \varphi)]) \right] \Bigg\} \tag{A.55}
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
L_I(Q, z) &= - \int_0^\infty dt e^{-zt \sin \varphi} \left\{ \mathcal{D}(Q) \sin (zt \cos \varphi + \varphi) - \frac{2}{Q^2} (1-Q) \cdot \right. \\
& \quad \cdot \left[ e^{-\frac{Q_1}{\sqrt{\pi}} \cos \varphi/2} \sin \left( zt \cos \varphi + \varphi - \frac{Q_1}{\sqrt{\pi}} \cos \varphi/2 \right) - \sin (zt \cos \varphi + \varphi) \right] \Bigg\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{16t}{\pi^{5/2}} \int_0^\infty dx \left( x + \frac{1-Q}{Q_1} \right) \int_x^\infty dy e^{-y^2 \cos \varphi} e^{-Q_1(x+g_R(x,\varphi))} \\
& \cdot \sin \left( y^2 \sin \varphi + \frac{\varphi}{2} + zt \cos \varphi - Q_1 g_I(y, \varphi) \right) \\
& - \frac{8t}{\pi^2} \int_0^\infty dx e^{-Q_1(x+g_R(x,\varphi))} \int_x^\infty dy \left[ \sin (zt \cos \varphi + \varphi - Q_1 g_I(x, \varphi)) \right. \\
& \left. - e^{-Q_1 g_R(y,\varphi)} \sin (zt \cos \varphi + \varphi - Q_1 [g_I(x, \varphi) + g_I(y, \varphi)]) \right] \Bigg\} . \quad (\text{A.56})
\end{aligned}$$

### A.3.3 Ultrakurzzeitlimes

Zur Darstellung des Ultrakurzzeitlimes benötigt man wegen der Darstellung von  $\tilde{S}_0$  aus (A.34) den Ausdruck

$$\tilde{L}_0(rQ, r^2z) = \frac{4\sqrt{\tau}}{\pi} \int_0^\infty d\tau e^{-r^2z\tau} \int_0^\infty dy \exp(-2Q\sqrt{\tau}/\pi(y+g(y))) \quad (\text{A.57})$$

und damit das Integral

$$\int_0^\infty dt \sqrt{t} \exp(-zt - b\sqrt{t}) = \left(\frac{1}{z}\right)^{\frac{3}{2}} k\left(\frac{b}{2\sqrt{z}}\right) \quad (\text{A.58})$$

mit der Funktion

$$k(z) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}(1+2z^2) e^{z^2} \operatorname{erfc}(z) - z . \quad (\text{A.59})$$

Zur Abschätzung von Grenzfällen sind die Näherungen

$$\begin{aligned}
k(z) & \stackrel{z \ll 1}{\sim} \frac{\sqrt{\pi}}{2} - z + \frac{3\sqrt{\pi}}{2} z^2 - 3z^3 + \mathcal{O}(z^4) \quad \text{und} \\
k(z) & \stackrel{z \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{2z^3} - \frac{3}{2z^5} + \mathcal{O}(z^{-7})
\end{aligned}$$

von Interesse. Für die Laplacetransformierte bedeutet dies

$$\tilde{L}_0(rQ, r^2z) = \frac{4}{\pi r^3} z^{-3/2} \int_0^\infty dy k\left(\frac{Qf(y)}{\pi}\sqrt{z}\right) . \quad (\text{A.60})$$

Mit der Schreibweise

$$\mathcal{H}(t) = \int_0^\infty dy k(t f(y)) \quad (\text{A.61})$$

$$= \frac{1}{2t} - \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{t}{\sqrt{\pi}}\right) \exp\left(\frac{t^2}{\pi}\right) + \int_0^\infty dy \operatorname{erfc}(y) k(t f(y)) , \quad (\text{A.62})$$

die auch für  $t \rightarrow 0$  die Konvergenz des Integrals sicherstellt und deswegen sowohl unter analytischen als auch numerischen Aspekten von Vorteil ist, erhält man also

$$\tilde{L}_0(rQ, r^2z) = \frac{4}{\pi r^3} z^{-3/2} \mathcal{H} \left( \frac{Q}{\pi \sqrt{z}} \right) . \quad (\text{A.63})$$

Analog hierzu definiert man für die Fouriertrafo die (nicht mit den Fresnelintegralen zu verwechselnden) Funktionen

$$\mathcal{C}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty ds e^{-s^2 - 2sx} \cos 2sx \quad , \quad \mathcal{S}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty ds e^{-s^2 - 2sx} \sin 2sx \quad (\text{A.64})$$

und findet

$$L_R(rQ, r^2z) = \frac{1}{r^3 z^{3/2}} \mathcal{L}_R \left( \frac{Q}{\sqrt{z}} \right) \quad ; \quad L_I(rQ, r^2z) = \frac{1}{r^3 z^{3/2}} \mathcal{L}_I \left( \frac{Q}{\sqrt{z}} \right) , \quad (\text{A.65})$$

wobei  $\mathcal{L}_R, \mathcal{L}_I$  durch

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_R(x) &= \frac{2}{\pi} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \mathcal{C} \left( \frac{x}{\sqrt{2\pi^3}} \right) - \mathcal{S} \left( \frac{x}{\sqrt{2\pi^3}} \right) \right] \right. \\ &\quad - \sqrt{\frac{\pi}{2}} \int_0^\infty dy \operatorname{erfc}(y) \left( \left[ \mathcal{C} \left( \frac{xf(y)}{\sqrt{2\pi^2}} \right) - \mathcal{S} \left( \frac{xf(y)}{\sqrt{2\pi^2}} \right) \right] \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{2x^2 f(x)^2}{\pi^2} \left[ \mathcal{S} \left( \frac{xf(y)}{\sqrt{2\pi^2}} \right) + \mathcal{C} \left( \frac{xf(y)}{\sqrt{2\pi^2}} \right) \right] - \frac{2\sqrt{2}xf(y)}{\pi^{3/2}} \right) \right\} \quad (\text{A.66}) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_I(x) &= \frac{2}{\pi} \left\{ -\frac{\pi}{x} + \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \mathcal{C} \left( \frac{x}{\sqrt{2\pi^3}} \right) + \mathcal{S} \left( \frac{x}{\sqrt{2\pi^3}} \right) \right] \right. \\ &\quad - \sqrt{\frac{\pi}{2}} \int_0^\infty dy \operatorname{erfc}(y) \left( \left[ \mathcal{C} \left( \frac{xf(y)}{\sqrt{2\pi^2}} \right) + \mathcal{S} \left( \frac{xf(y)}{\sqrt{2\pi^2}} \right) \right] \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{2x^2 f(x)^2}{\pi^2} \left[ \mathcal{S} \left( \frac{xf(y)}{\sqrt{2\pi^2}} \right) - \mathcal{C} \left( \frac{xf(y)}{\sqrt{2\pi^2}} \right) \right] \right) \right\} \quad (\text{A.67}) \end{aligned}$$

bzw. mit Hilfe der Funktion  $\mathcal{H}$  aus (A.61) durch

$$\mathcal{L}_{R/I}(x) = \frac{2}{\pi} \left\{ i^{-3/2} \mathcal{H} \left( \frac{x}{\pi} \frac{1-i}{\sqrt{2}} \right) \pm (-i)^{-3/2} \mathcal{H} \left( \frac{x}{\pi} \frac{1+i}{\sqrt{2}} \right) \right\} \quad (\text{A.68})$$

gegeben sind. Zur Abschätzung des Verhaltens in den Limiten definieren wir (4.17)

$$I_\nu = \int_0^\infty dy \operatorname{erfc}(y) f(y)^\nu$$



und stellen fest:

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_R(x) &\approx \begin{cases} \frac{2x}{\pi^2} \left(1 + \frac{x}{\sqrt{2}\pi^2} [1 + 3\pi^{3/2} I_2]\right) & , \quad x \ll 1 \\ \frac{\pi^3}{x^3} \left(1 + \frac{2I_{-3}}{\pi}\right) & , \quad x \gg 1 \end{cases} \quad \text{sowie} \\ \mathcal{L}_I(x) &\approx \begin{cases} -\frac{2}{x} + \frac{\sqrt{2}x^2}{\pi^4} (3\pi^{3/2} I_2 - 1) & , \quad x \ll 1 \\ \mathcal{O}(x^{-5}) & , \quad x \gg 1. \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{A.69})$$

In der Folge sind die numerischen Resultate von  $I_\nu$  für einige  $\nu$  aufgeführt:

$$\begin{aligned} I_1 &= 0.409155 \\ I_{-4} &= 3.25575 & I_2 &= 0.325824 \\ I_{-3} &= 2.01621 & I_3 &= 0.294579 \\ I_{-2} &= 1.2745 & I_4 &= 0.310460 \\ I_{-1} &= 0.829765 \\ I_0 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} = 0.56419 \end{aligned} \quad (\text{A.70})$$

## A.4 Kommentar zur Numerik

Zur Auswertung der Funktionen in den verschiedenen Parameterbereichen werden die numerischen Integrationsroutinen der NAG-Bibliothek eingesetzt und in FORTRAN-Programme eingebunden. Dies erfordert einen gewissen technischen Aufwand. Bei der Diffusionskonstante in 1 Loop handelt es sich um ein Fünffach-, bei der Strukturfunktion in 0 Loop immer noch um ein Vierfachintegral. Dabei kommt der durch ein Doppelintegral gegebenen Rouse-Strukturfunktion  $\tilde{\tilde{S}}_0(Q, \tau)$ , analytisch fortgesetzt auch für komplexes  $\tau$ , und ihren Fourier- bzw. Laplace-transformierten nach (4.38, 4.62) eine besondere Rolle zu. Schon der Umstand, daß die zugrundeliegende Funktion  $d$  (4.10) wie erwähnt nicht in geschlossener Form vorliegt, macht einige Fallunterscheidungen erforderlich.

Hinzu kommen technisch bedingte Näherungen. Alle Integrationen mit Ausnahme des Doppelintegrals für die Strukturfunktion gehen über ein halibunendliches Intervall. Zudem werden in Unterfunktionen halibunendliche Integrationen benötigt. Nun darf dieselbe NAG-Routine nicht mehrfach in verschiedenen Ebenen einer hierarchischen Struktur verwendet werden, zudem sind verschiedene Routinen zueinander inkompatibel. Da die Anzahl der zur Verfügung stehenden NAG-Routinen relativ klein ist, muß mehrfach auf Integrationsroutinen für beschränkte Intervalle zurückgegriffen werden. Das gereicht nicht unbedingt zum Nachteil, sondern konnte bei geeigneter Wahl der Grenzen in Abhängigkeit von äußeren Parametern z.T. sogar eine numerische Verbesserung im Vergleich zur halibunendlichen Routine bewirken.

Weil für jeden Parameterbereich eine angemessene Genauigkeit erzielt werden soll, werden Verzweigungen erforderlich. Eine Optimierung allein unter dem Aspekt der Genauigkeit ist jedoch nicht ratsam, weil das Kriterium der Rechenzeit hinzukommt; daher erscheint es sinnvoller, sich ein erreichbares Ziel für die Genauigkeit

vorzugeben und sich innerhalb dieses Rahmens um eine effiziente Auswertung zu bemühen.

Die wesentlichen Bestandteile bei der Auswertung sowohl der Strukturfunktion in 0 Loop als auch der Diffusionskonstante in 1 Loop stellen der Real- und der Imaginärteil der komplexen Laplacetransformierten,  $L_R$  und  $L_I$ , dar. Zur Konvergenzbeschleunigung wird, wie im Haupttext erwähnt,  $\tau = t e^{\pm i\varphi}$  mit einem positiven  $\varphi \in ]0, \pi/4[$  substituiert und dann der Integrationsweg zurückgedreht, so daß die komplexe Laplacetransformierte durch

$$\tilde{L}_0(Q, \pm iz) = \int_0^\infty dt e^{\mp i\varphi} e^{-zt \sin \varphi} e^{\mp izt \cos \varphi} \tilde{S}_0(Q, te^{\mp i\varphi}) \quad (\text{A.71})$$

gegeben ist und zunächst das Doppelintegral

$$\tilde{S}_0(Q, te^{\pm i\varphi}) = \int_0^1 ds ds' \exp \left( -Qd \left( s, s', \frac{2}{\pi^2} t e^{\mp i\varphi} \right) \right) \quad (\text{A.72})$$

zu berechnen ist. Real- und Imaginärteil werden getrennt mit Hilfe von (A.40) bestimmt. Welche der Schreibweisen von  $d(s, s', \frac{2}{\pi^2} t e^{\mp i\varphi})$  hierzu herangezogen wird, hängt vom Zeitbereich ab: Nach numerischem Vergleich für verschiedene  $s, s'$  wird für  $t > 0.3$  die Langzeitnäherung (A.41) mit 15 Summanden verwendet. Dies ist sehr großzügig bemessen, hat aber kaum Effekt auf die Rechenzeit. Für kleinere Zeiten  $10^{-3} < t < 0.3$  wird die Kurzzeitschreibweise (A.48) bevorzugt, die sich mit Hilfe von NAG-Routinen für die komplementäre Errorfunktion und die Exponentialfunktion auf einem kleinen Umweg über die komplexe Schreibweise darstellen läßt. Diese im betreffenden Zeitbereich schnell konvergierende Summe wird durch ihre ersten elf Glieder genähert. Auf diesem Niveau kommen ein paar zusätzliche Fallunterscheidungen ins Spiel: Um numerische Probleme zu vermeiden, werden für sehr kleine bzw. große Argumente die Grenzfälle  $g_{R/I}(0, \varphi)$  bzw.  $g_{R/I}(\infty, \varphi)$  eingesetzt, ebenso wird die Debyefunktion für sehr kleine Argumente genähert. Mit Hilfe dieser beiden Näherungen wird das Doppelintegral mittels einer zweidimensionalen endlichen Integrationsroutine berechnet, dabei wird versucht, die für die jeweilige Parameterkombination maximal erreichbare Genauigkeit zu erzielen. Lediglich für sehr kleine Zeiten  $t \leq 10^{-3}$  wird auf (A.54) zurückgegriffen; in diesem Fall erübrigt sich eine der beiden Integrationen.

Diese Ausdrücke werden in die nächste Integrationsroutine eingespeist. Weil durch die komplexe Substitution für  $z \neq 0$  der exponentielle Abfall des Integranden erzwungen worden ist, reicht es aus, das Integral mittels einer endlichen Routine auf dem Intervall  $[0, t_0]$  auszuwerten. Eine zu konservative Wahl des Integrationsbereiches schlägt sich in verringerter Genauigkeit des Ergebnisses nieder, so daß hierbei eine sinnvolle  $t_0$ -Wahl wesentlich ist. Zur Abschätzung von  $t_0$  wurde die Einhüllende des Langzeitverhaltens (A.43),

$$f(Q, z, t) = \mathcal{F}^2 \left( \frac{\sqrt{Q}}{2} \right) e^{-zt \sin \varphi - \frac{2Q}{\pi^2} \cos \varphi t}, \quad (\text{A.73})$$

aufintegriert und überprüft, ab welchem  $t_0$  das Restintegral nur einen vorgegebenen, als vernachlässigbar eingestuften Beitrag liefert:

$$\frac{\int_{t_0}^{\infty} dt f(Q, z, t)}{\int_0^{\infty} dt f(Q, z, t)} \leq 10^{-\kappa}, \quad (\text{A.74})$$

also

$$t_0 \geq \frac{\kappa \ln 10}{z \sin \varphi + \frac{2Q}{\pi^2} \cos \varphi}. \quad (\text{A.75})$$

In der Anwendung wurden mit der Wahl  $\kappa = 5$ ,  $Q \leq 20$ , bzw.  $\kappa = 3$  für  $Q > 20$  gute Ergebnisse erzielt. Zum Abgleich wurden die Resultate einer halbunendlichen Routine hinzugezogen.

Für die Strukturfunktion in 0 Loop ist (4.38) auszuwerten, dabei werden die einzelnen Terme getrennt mit einer oszillatorischen Routine berechnet und die erhaltenen Vierfachintegrale zusammenaddiert. Lediglich im Falle  $Q \cdot \tau < 10^{-3}$  wird auf (4.32) zurückgegriffen, denn wenn sowohl  $Q$  als auch  $z$  zu klein werden, konvergieren die  $L_R$  bzw.  $L_I$  für sich genommen nicht mehr.

Im Falle der Diffusionskonstante in 1 Loop ist (4.62) auszuwerten, der Integrand des Vierfachintegrals ist also

$$\frac{\bar{\mathcal{S}} r^3 Q^2}{8\pi^3} \frac{L_R(rQ, r^2 z) L_R(Q, z)}{\left(1 + \bar{\mathcal{S}} [\mathcal{D}(Q) + z L_I(Q, z)]\right)^2 + \left(\bar{\mathcal{S}} z L_R(Q, z)\right)^2}. \quad (\text{A.76})$$

Da bei kleinen Impulsen wiederum an der unteren Grenze des  $z$ -Integrals die einzelnen Komponenten getrennt nicht konvergieren, wird der Residuensatz verwendet und für das Vierfachintegral das Ergebnis

$$\frac{\bar{\mathcal{S}} Q r^2}{32} \frac{\left(1 - \frac{Q}{3}\right) \left(1 - \frac{rQ}{3}\right)}{\left(1 + \bar{\mathcal{S}} \left(1 - \frac{Q}{3}\right)\right) \left(1 + r \left(1 + \bar{\mathcal{S}} \left(1 - \frac{Q}{3}\right)\right)\right)} \quad (\text{A.77})$$

eingesetzt. Es wurde numerisch überprüft, daß  $Q \leq 10^{-2}$  einen glatten Übergang ermöglicht. Für sehr große Impulse machen sich Ungenauigkeiten in unendlichen Routinen bemerkbar. Stattdessen wird das Ultrakurzzeitverhalten (4.63) eingesetzt, so daß eine gemeinsame SkalenvARIABLE vorliegt. Das entstehende Integral (4.65) kann analytisch berechnet werden und liefert (4.66). Die letzte Integration kann nach Wahl eines geeigneten  $\Lambda$  mit Hilfe einer halbunendlichen oder auch einer endlichen Routine problemlos durchgeführt werden. Das Ersetzen des Integranden durch die Kurzzeitznäherung führt impulsabhängig zu numerischen Fehlern, daher wurden probenhalber Rechnungen mit unterschiedlichem Überlapp auf endlichen Intervallen durchgeführt. Auf dem Intervall  $[200, 250]$  lag die Abweichung bei etwa 2%. Da die Güte der Näherung mit wachsendem Impuls zunehmen sollte, die Integration von (A.76) aber je nach Integrationsroutine auf Schwankungen um bis zu

10% führt, wurde dieser Fehler akzeptiert und  $\Lambda = 200$  gewählt. Für  $r = 1$  wurde die Diffusionskonstante zunächst testweise mit zwei unterschiedlichen Programmen berechnet. Dabei wurde lediglich das (hinlänglich anderweitig überprüfte) Doppelintegral für die Rouse-Strukturfunktion mit derselben Routine berechnet, ansonsten wurden die Routinen auf allen Niveaus ausgetauscht. Die Ergebnisse waren gleich im Rahmen des Fehlers, den wir auf wenige Prozent schätzen; er liegt etwa in der Größenordnung, die schon durch die Kurzzeitnäherung auftritt. Danach wurden noch einzelne Verbesserungen vorgenommen und die Erweiterung auf  $r \neq 1$  durchgeführt.

Hierdurch werden zusätzliche Fallunterscheidungen notwendig: Wenn  $r \geq 1$ , kann  $rQ \geq 200$  gleichzeitig mit  $Q < 200$  gelten. In diesem Fall ist der Integrand des Vierfachintegrals gegeben durch

$$\frac{\bar{\mathcal{S}}}{8\pi^3} \frac{Q^2}{z^{3/2}} \frac{\mathcal{L}_R\left(\frac{Q}{\sqrt{z}}\right) L_R(Q, z)}{\left(1 + \bar{\mathcal{S}}[\mathcal{D}Q + zL_I(Q, z)]\right)^2 + \left(\bar{\mathcal{S}}zL_R(Q, z)\right)^2}. \quad (\text{A.78})$$

Tritt  $Q \leq 0.01$  gleichzeitig mit  $rQ > 0.01$  auf, wird der Residuensatz auf der Grundlage der Näherungen (A.38) und  $\mathcal{D}(Q) = 1 - \frac{Q}{3} + \mathcal{O}(Q^2)$  ausgewertet. Das Resultat des Vierfachintegrals ist dann

$$\frac{\bar{\mathcal{S}}r^3}{16\pi^2} \frac{Q\left(1 - \frac{Q}{3}\right)}{1 + \bar{\mathcal{S}}\left(1 - \frac{Q}{3}\right)} L_0\left(rQ, \frac{2Qr^2}{\pi^2} \left(1 + \bar{\mathcal{S}}\left(1 - \frac{Q}{3}\right)\right)\right). \quad (\text{A.79})$$

Dabei stellt  $L_0$  die *reelle* Laplacetransformierte dar, die ähnlich wie  $L_R$  und  $L_I$  berechnet werden kann. Weil hier nur reelle Größen auftreten und die Laplacevariable die Konvergenz sichert, ist der Aufwand jedoch geringer.

Wenn  $r < 1$ , wird im Verlaufe der Integration  $Q > 0.01$  gleichzeitig mit  $rQ \leq 0.01$  auftreten. In diesem Fall wird der Integrand des Vierfachintegrals zu

$$\frac{\bar{\mathcal{S}}r^2Q^3}{4\pi^5} \frac{1 - \frac{rQ}{3}}{\left(\left(\frac{2Q}{\pi^2}\right)^2 + (zr)^2\right)} \frac{L_R(Q, z)}{\left(1 + \bar{\mathcal{S}}[\mathcal{D}(Q) + zL_I(Q, z)]\right)^2 + \left(\bar{\mathcal{S}}zL_R(Q, z)\right)^2}. \quad (\text{A.80})$$

Zuletzt ist noch zu berücksichtigen, daß die Kurzzeitnäherung für  $r < 1$  unter Beibehaltung der Wahl  $\Lambda = 200$  erst ab  $\Lambda/r$  verwendet wird. Auf dem Intervall zwischen  $\Lambda < Q < \Lambda/r$  wird mit  $r$  umgeschalt, so daß in den Hintergrundketten der Kurzzeitlimes angenommen werden kann. Schlußendlich sind

$$\frac{\bar{\mathcal{S}}r}{8\pi^3} \frac{Q^2}{z^{3/2}} \frac{L_R(Q, z)\mathcal{L}_R\left(\frac{Q}{\sqrt{z}}\right)}{\left(1 + \frac{\bar{\mathcal{S}}r}{Q} \left(2 + \frac{Q}{\sqrt{z}}\mathcal{L}_I\left(\frac{Q}{\sqrt{z}}\right)\right)\right)^2 + \left(\frac{\bar{\mathcal{S}}r}{\sqrt{z}}\mathcal{L}_R\left(\frac{Q}{\sqrt{z}}\right)\right)^2} \quad (\text{A.81})$$

oder

$$\frac{\bar{\mathcal{S}}rQ^3}{4\pi^3} \frac{L_R\left(Q, (Q/z)^2\right)\mathcal{L}_R(z)}{\left(Q + \bar{\mathcal{S}}r(2 + z\mathcal{L}_I(z))\right)^2 + \left(\bar{\mathcal{S}}rz\mathcal{L}_R(z)\right)^2} \quad (\text{A.82})$$

in den Grenzen  $r\Lambda \leq Q \leq \Lambda$  zu berechnen. Diese beiden Varianten führen auf nahezu dieselben Ergebnisse. Für nicht allzu kleine  $r$  kann auch der ursprüngliche Integrand auf dem Intervall  $\Lambda \leq Q \leq \Lambda/r$  verwendet werden.

Die Extremfälle  $(rQ > 200) \wedge (Q < 0.01)$  bzw.  $(rQ < 0.01) \wedge (Q > 200)$  werden nicht berücksichtigt, weil die Rechengenauigkeit und -zeit ohnehin eine derartige Wahl von  $r$  nicht empfehlenswert erscheinen lassen.

Im Falle der Rechnung in drei Dimensionen wurde analog verfahren, wobei der Integrand entsprechend der dimensionsabhängigen Potenz von  $Q$  in Gl. (4.62) geringfügig abzuwandeln war.



# Literaturverzeichnis

- [ABB86] A. Akcasu, M. Benmouna und H. Benoit. *Polymer*, **27**:1935, 1986.
- [AED01] P. Ahlrichs, R. Everaers und B. Dünweg. *Phys. Rev. E*, **64**:040501 (R), 2001.
- [AG76] A. Akcasu und H. Gurol. *Journal of Polymer Science*, **14**:1, 1976.
- [Ami84] D. J. Amit. *Field Theory, the Renormalization Group, and Critical Phenomena*. World Scientific, 1984.
- [Bel90] M. L. Bellac. *Des phénomènes critiques aux champs de jauge*. InterEditions et Editions du CNRS, 1990.
- [BJW76] R. Bausch, H. Janssen und H. Wagner. *Z. Physik B*, **24**:113, 1976.
- [BK83] R. Bachus und R. Kimmich. *Polymer*, **24**:964, 1983.
- [BM85] M. Benhamou und G. Mahoux. *J. Physique Lett.*, **46**:689, 1985.
- [BN90] W. Brown und T. Nicolai. *Colloid & Polymer Science*, **268**:977, 1990.
- [BP97] K. Binder und W. Paul. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **35**:1, 1997.
- [BW90] G. Berendt und E. Weimar. *Mathematik für Physiker*. VCH, 1990.
- [CL95] P. Chaikin und T. Lubensky. *Principles of condensed matter physics*. Cambridge University Press, 1995.
- [DE78] M. Doi und S. Edwards. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **74**:1789, 1978.
- [DE86] M. Doi und S. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford Science Publications, 1986.
- [DJ80] M. Daoud und G. Jannink. *J. Physique - LETTRES*, **41**:217, 1980.
- [Doe71] G. Doetsch. *Handbuch der Laplace-Transformation*. Birkhäuser Verlag, 1971.

- [Doe89] G. Doetsch. *Anleitung zum praktischen Gebrauch der Laplace-Transformation und der Z-Transformation*. Oldenbourg, 1989.
- [Doi83] M. Doi. Journal of Polymer Science, **21**:667, 1983.
- [Doi95] M. Doi. *Introduction to Polymer Physics*. Oxford Science Publications, 1995.
- [Ebe94] U. Ebert. *Diffusion langer Polymerketten in einem eingefrorenen Zufallsmedium - eine Renormierungsgruppenanalyse*. Doktorarbeit, Universität-GHS Essen, 1994.
- [Ebe96] U. Ebert. J. Stat. Phys., **82** (1/2):180, 1996.
- [ERHL82] B. Ewen, D. Richter, J. Hayter und B. Lehmann. Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition, **20**:233, 1982.
- [Fer70] J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley, 1970.
- [Fle84] G. Fleischer. Polymer Bulletin, **11**:75, 1984.
- [FZSM84] G. Fleischer, O. Zgadzai, V. Skirda und A. Maklakov. Colloid & Polymer Science, **266**:201, 1984.
- [Gen67] P. G. de Gennes. Physics, **3** (1):37, 1967.
- [Gen71] P.-G. de Gennes. J. Chem. Phys., **55** (2):572, 1971.
- [Gen72] P. de Gennes. Phys. Lett., **A 38**:339, 1972.
- [Gen76a] P. G. de Gennes. Macromolecules, **9** (4):587, 7/8 1976.
- [Gen76b] P. G. de Gennes. Macromolecules, **9** (4):594, 7/8 1976.
- [Gen79] P. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.
- [GK86] P. Green und E. Kramer. Macromolecules, **19**:1108, 1986.
- [Gra80] W. Graessley. Polymer, **21**:258, 1980.
- [GSS97] P. Grassberger, P. Sutter und L. Schäfer. J. Phys. A, **30** (20):7039, 10 1997.
- [HT03] K. Hagita und H. Takano. Journal of the Physical Society of Japan, **72** (8):1824, 2003.
- [JG68] G. Jannink und P.-G. de Gennes. J. Chem. Phys., **48** (5):2260, 1968.
- [KBMB01] T. Kreer, J. Baschnagel, M. Müller und K. Binder. Macromolecules, **34**:1105, 2001.



- [KCY<sup>+</sup>86] H. Kim, T. Chang, J. Yohanan, L. Wang und H. Yu. *Macromolecules*, **19**:2737, 1986.
- [KG90] K. Kremer und G. Grest. *J. Chem. Phys.*, **92** (8):5057, 1990.
- [Kle78] J. Klein. *Macromolecules*, **11**:852, 1978.
- [KN87] T. Kavassalis und J. Noolandi. *Physical Review Letters*, **59** (23):2674, 1987.
- [KN88] T. Kavassalis und J. Noolandi. *Macromolecules*, **21**:2869, 1988.
- [KSY87] A. Kolinski, J. Skolnick und R. Yaris. *J. Chem. Phys.*, **86** (3):1567, 1987.
- [LD03] B. Liu und B. Dünweg. *J. Chem. Phys.*, **118** (17):8061, 2003.
- [LHR81] L. Léger, H. Hervet und F. Rondelez. *Macromolecules*, **14**:1732, 1981.
- [Lod99] T. Lodge. *Phys. Rev. Lett.*, **83** (16):3218, 1999.
- [ME82] M. Muthukumar und S. Edwards. *Polymer*, **23**:345, 1982.
- [Mül99a] S. Müller. *J. Stat. Phys.*, **96** (1/2):169, 1999.
- [Mül99b] S. Müller. *Polymerdiffusion in korrelierter Unordnung*. Doktorarbeit, Universität-GHS Essen, 1999.
- [MWB00] M. Müller, J. Wittmer und J.-L. Barrat. *Europhysics Letters*, **52** (4):406, 2000.
- [MY00] A. Malevanets und J. Yeomans. *Europhysics Letters*, **52** (2):231, 2000.
- [NKN86] N. Numasawa, K. Kuwamoto und T. Nose. *Macromolecules*, **19**:2593, 1986.
- [NOIK88a] N. Nemoto, S. Okada, T. Inoue und M. Kurata. *Macromolecules*, **21**:1502, 1988.
- [NOIK88b] N. Nemoto, S. Okada, T. Inoue und M. Kurata. *Macromolecules*, **21**:1509, 1988.
- [NR91] B. Nyström und J. Roots. *Macromolecules*, 1991.
- [PBHK91] W. Paul, K. Binder, D. W. Heermann und K. Kremer. *Journal de Physique II*, 1991.
- [PBM86] A. Prudnikov, Y. Brychkov und O. Marichev. *Integrals and Series*. Gordon and Breach Science Publishers, 1986.

- [Phi86] G. D. Phillies. *Macromolecules*, **19**:2367, 1986.
- [Phi87] G. D. Phillies. *Macromolecules*, **20** (3):559, 1987.
- [Phi98] G. D. Phillies. *Macromolecules*, **31**:2317, 1998.
- [Phi04] G. D. Phillies. *cond-mat*, 3 2004.
- [Pin90] D. Pinder. *Macromolecules*, **23**:1724, 1990.
- [RFF<sup>+</sup>90] D. Richter, Farago, Fetters, Huang, Ewen und Lartigue. *Physical Review Letters*, **64** (12):1389, 1990.
- [RL92] N. Rotstein und T. Lodge. *Macromolecules*, **25**:1316, 1992.
- [RSLF02] A. Rubio, M. Storey, J. Lodge und J. Freire. *Macromol. Theory Simul.*, **11**:171, 2002.
- [Sch99a] L. Schäfer. *Polymerphysik-Vorlesung*, 1999.
- [Sch99b] L. Schäfer. *Excluded Volume Effects in Polymer Solutions as explained by the Renormalization Group*. Springer, 1999.
- [SD89] R. Schloms und V. Dohm. *Nucl. Phys.*, **B 328**:639, 1989.
- [SE04] L. Schäfer und K. Elsner. *Eur. Phys. J. E*, **13**:225, 2004.
- [SF96] V. Schulte-Frohlinde. *Renormalisation of the  $\phi^4$ -Theory up to Five Loops*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 1996.
- [Sha94] J. Shaffer. *J. Chem. Phys.*, **101** (5):4205, 1994.
- [Sha95] J. Shaffer. *J. Chem. Phys.*, **103** (2):761, 1995.
- [SHF95] S. Smith, C. Hall und B. Freeman. *Physical Review Letters*, **75** (7):1316, 1995.
- [SHF96] S. Smith, C. Hall und B. Freeman. *Journal of Chemical Physics*, **104** (14):5616, 1996.
- [SSYW84] B. Smith, E. Samulski, L.-P. Yu und M. Winnik. *Physical Review Letters*, **52** (1):45, 1984.
- [SSYW85] B. Smith, E. Samulski, L.-P. Yu und M. Winnik. *Macromolecules*, **18**:1901, 1985.
- [TZLK96] I. Teraoka, Z. Zhou, K. Langley und F. Karasz. *Macromolecules*, **29**:37, 1996.
- [WF72] K. Wilson und M. Fisher. *Physical Review Letters*, **28** (4):240, 1972.

- [Wie98a] K. J. Wiese. Eur. Phys. J. B, **1** (3):269, 1998.
- [Wie98b] K. J. Wiese. Eur. Phys. J. B, **1** (3):273, 1998.
- [Wie01] K. J. Wiese. *Polymerized Membranes, a Review, in: Phase Transitions and Critical Phenomena, Vol. 19*. Academic Press Limited, 2001.
- [WK87] H. Watanabe und T. Kotaka. Macromolecules, **20**:530, 1987.
- [WL89] L. Wheeler und T. Lodge. Macromolecules, **22**:3399, 1989.
- [WLHT87] L. Wheeler, T. Lodge, B. Hanley und M. Tirrell. Macromolecules, **20**:1120, 1987.
- [Zim56] B. Zimm. Journal of Chemical Physics, **24** (2):269, 1956.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die am Entstehen dieser Arbeit beteiligt waren:

Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Lothar Schäfer für die Vergabe des interessanten Themas, die hervorragende Betreuung und seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Herzlich sei auch all jenen gedankt, die während dieser Zeit auf vielfältige Weise wertvolle Beiträge geliefert haben - durch fachliche Diskussionen und technische Unterstützung, aber auch dadurch, daß sie für eine höchst angenehme Arbeitsumgebung gesorgt haben.

Profitiert habe ich vor allem vom Austausch mit Dr. Johannes Hager, der zusätzlich das Korrekturlesen übernommen hat, mit Knut Elsner, von dem ich zudem im Laufe der Jahre unzählige EDV-Tips bekommen habe, und mit Alexandra Apel, von der ich ebenfalls viele nützliche Denkanstöße bekommen habe.

Außerdem möchte ich insbesondere Ines Fricke-Groenewold, Dr. Reinhard Leidl, Ursula Lensen, Dr. Rüdiger Oberhage, Dr. Stefan Padberg, Dr. Henryk Pinnow und Dr. Kay Wiese hervorheben. Ich habe immer gern mit Euch zusammengearbeitet.

Bei Dr. Läuter bedanke ich mich für seine außerordentliche Hilfsbereitschaft, die mir viel Zeit und Mühe erspart hat.

Ich danke außerdem meinen Eltern, die stets für mich da waren.